



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DAIANE REQUIÃO DE SOUZA**

**ESTRATÉGIA SUSTENTÁVEL NA REMEDIAÇÃO DE CROMO  
EM EFLUENTE INDUSTRIAL UTILIZANDO MATRIZ MAGNÉTICA**

***SUSTAINABLE STRATEGY IN CHROMIUM REMEDIATION IN  
INDUSTRIAL EFFLUENT USING MAGNETIC MATRIX***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DAIANE REQUIÃO DE SOUZA**

**Estratégia sustentável na remediação de cromo em efluente industrial utilizando matriz magnética**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientadora: Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão**

**Coorientadora: Dra. Graziele da Costa Cunha**

***Sustainable strategy in chromium remediation in industrial effluent using magnetic matrix***

*Master dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S729e Souza, Daiane Requião de  
Estratégia sustentável na remediação de cromo em efluente industrial utilizando matriz magnética / Daiane Requião de Souza ; orientador Luciane Pimenta Cruz Romão. - São Cristóvão, 2016.  
81 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

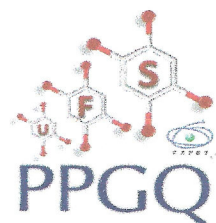
1. Adsorção. 2. Redução de resíduos. 3. Resíduos industriais - Purificação. 4. Couros - Indústria. 5. Ferromagnetismo. 6. Cromo. I. Romão, Luciane Pimenta Cruz, Orient. II. Título.

CDU 544.723:537.6



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em  
Química - PPGQ



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação  
de Mestrado de Daiane Requião de Souza  
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de Sergipe em  
29/07/2016.

---

Prof.ª Dr.ª Luciane Pimenta Cruz Romão  
Departamento de Química - UFS

---

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento  
Departamento de Química do Campus de Itabaiana- UFS

---

Prof.ª Dr.ª Eliane Bezerra Cavalcanti  
Universidade Tiradentes- UNIT

*Dedico este trabalho com muito amor  
e alegria, a Deus,  
aos meus pais, Regina e Ney,  
e ao meu marido, Cleydson.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus, pelo amor, saúde, força e pessoas maravilhosas que coloca no meu caminho, sempre me estimulando a continuar.

Obrigada pai e mãe, Ney e Regina, por todo amor, incentivo e sacrifício dedicados durante toda a minha formação acadêmica.

Ao meu marido Cley, que sempre me faz sorrir mesmo nas horas de angústia (rsrs), obrigada pelo amor, paciência, estímulo e apoio diário.

Ao meu irmão e cunhada (Reiner e Luiza), sogros (Lizete e Zuca), cunhados (Dani e Geydson), todos familiares e amigos pelas palavras de incentivo.

A minha orientadora Luciane, pela disponibilidade, confiança, incentivo e orientação durante a realização desse trabalho.

A minha co-orientadora Graziele, pelo estímulo diário no lab, pela paciência, compreensão e direcionamentos dedicados nesses dois anos.

A equipe do LEMON, Bruna, Jany, Bruno, Anuska, Adilson, Tassya, Vinícius, Dayana, Iris, Hélio, Nalbert, Jôse e Josy pelas conversas e comilanças deixando os dias mais leves e risonhos.

Aos colegas de curso, pelos momentos de estudo e ajuda sempre que precisei de algo nos laboratórios.

A todos os professores e técnicos pelos ensinamentos e disposição em diversos momentos, especialmente Ana Carla e Fabrício, que eu tanto abusei (rsrs).

A FAPITEC/SE e UFS pelo apoio financeiro e estrutural, Departamento de Física-UFS pelas medidas de DRX e ao Curtume Souza pelo fornecimento do resíduo.

Agradeço a todos que torceram por mim e contribuíram com palavras, abraços ou ações.

## RESUMO

O aumento da concentração de metais tóxicos nos corpos hídricos impulsiona uma busca constante por tratamentos eficientes para remediar resíduos industriais. Portanto, neste trabalho é proposto a remediação do cromo existente em efluente industrial de curtimento de couro utilizando um adsorvente híbrido magnético,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ , sintetizado por uma rota modificada, eco-amigável. Utiliza-se como precursores sais dos metais de interesse e a matéria orgânica natural (MON) como substância gelificante, em substituição aos reagentes tradicionais que são tóxicos e de alto custo. Para fins comparativos, a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$  obtida à temperatura ambiente (FeAMB) foi calcinada a 200 (Fe200), 400 (Fe400) e 800°C (Fe800) e a formação do material foi confirmada por difratometria de raios x, que indicou também, simultaneamente, com o infravermelho, a presença da MON na estrutura do material, a formação da ferrita de cobalto e assim, a eficácia da rota de síntese proposta. Os ensaios de adsorção em função do pH e do tempo, evidenciaram a eficiência da FeAMB, no pH natural do efluente (4,2), enquanto que para os demais, no pH 6,0; com percentuais de remoção de aproximadamente 94, 100, 98 e 89% para FeAMB, Fe200, Fe400, Fe800, respectivamente, e tempos de equilíbrio de 60, 120, 120 e 60 minutos. Entretanto, com apenas 20 minutos de ensaios cinéticos houve uma alta resposta de adsorção, entre 70-87%. A cinética de adsorção ajustou-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem e o possível mecanismo de remoção ocorre por atração eletrostática entre os grupos carboxilatos e as espécies catiônicas do cromo,  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ . O material híbrido FeAMB/MON destaca-se entre os demais adsorventes em estudo por não ter sido submetido a tratamento térmico e porque apresentou uma elevada capacidade de remoção após ser submetido a cinco ciclos de reutilização, variando de 96% no primeiro ciclo para 82% no quinto ciclo. Os resíduos decorrentes dos ciclos de reutilização, o híbrido FeAMB saturado com cromo (FeAMB\_Sat) e a solução de cromo dessorvido, seca e calcinada a 500°C (CrD), apresentaram excelentes potenciais catalíticos na redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol, o qual é um importante insumo para a síntese de produtos farmacêuticos e inibidores de corrosão. A taxa e o tempo de

conversão da redução, foram de 99,9% e 55 segundos para FeAMB\_Sat e 99,9% e 3 segundos para CrD. De modo eminente, também foi sintetizado um material híbrido magnético substituindo o precursor sal de ferro em grau analítico por solução de sulfato férrico oriunda de um resíduo tratado da mineração de ferro, denominado FeSF. Este híbrido revelou uma eficiência notável como adsorvente, pois o percentual de remoção de cromo presente em efluente industrial foi de 98% em apenas 20 minutos. Diante disso, o presente estudo contribuiu para a prática da simbiose industrial ao propor o emprego de substâncias naturais na elaboração de materiais, bem como a reutilização dos resíduos, e sua reinserção no ciclo produtivo desenvolvendo uma alternativa tecnologicamente viável para remediação de metais.

**Palavras-chave:** Adsorventes. Magnéticos. Ferrita de cobalto. Cromo. Efluente industrial. Redução catalítica.



## **ABSTRACT**

The presence of high concentrations of toxic metals in water bodies requires a constant search for new and more effective methods to treat industrial waste. The present work proposes a technique for the removal of chromium present in leather tannery effluent, using a hybrid magnetic adsorbent,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NOM}$ , synthesized using an environmentally friendly procedure. Salts of the metals (Co and Fe) were used as precursors and natural organic matter (NOM) was used as the gelification agent, replacing the traditional reagents that are toxic and expensive. Comparisons were made of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NOM}$  produced at ambient temperature (FeAMB) and the materials produced after calcination at 200 (Fe200), 400 (Fe400), and 800 °C (Fe800). The materials were analyzed by X-ray diffractometry and infrared spectroscopy, which revealed the presence of NOM in the structure of the material, together with the formation of cobalt ferrite, hence confirming the suitability of the new synthesis route. Adsorption tests, performed as a function of pH and time, showed the effectiveness of FeAMB at the natural pH of the effluent (pH 4.2), while at pH 6.0 the removal percentages were approximately 94, 100, 98, and 89% for FeAMB, Fe200, Fe400, and Fe800, respectively, with corresponding equilibration times of 60, 120, 120, and 60 minutes, respectively. Kinetics assays showed that high adsorption of 70-87% was achieved after only 20 minutes. The adsorption kinetics could be fitted using a pseudo-second order model, and the likely removal mechanism was electrostatic attraction between carboxylate groups and the cationic chromium species  $\text{CrOH}^{2+}$  and  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ . Amongst the adsorbents studied, the FeAMB/NOM hybrid material was especially attractive because it did not require heat treatment and showed high removal capacities during five reuse cycles, ranging from 96% in the first cycle to 82% in the fifth cycle. The residues remaining after the reuse cycles, comprising the FeAMB hybrid saturated with chromium (FeAMB\_Sat) and the desorbed chromium solution (dried and calcined at 500 °C, denoted CrD), showed excellent catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, the latter being an important compound used in the synthesis of pharmaceuticals and corrosion inhibitors. The conversion rates and times were 99.9% and 55 seconds for

FeAMB\_Sat, and 99.9% and 3 seconds for CrD. A magnetic hybrid material (denoted FeSF) was also synthesized replacing the analytical grade iron salt precursor by a ferric sulfate solution derived from the treatment of iron ore mining waste. This hybrid was highly efficient as an adsorbent, with 98% removal of chromium present in an industrial effluent in only 20 minutes. The technique described here contributes to the development of industrial symbiosis since it uses materials prepared using natural substances and enables the reuse of waste in the production cycle. The procedure is a technologically viable alternative for the remediation of metal-contaminated effluents.

**Keywords:** Adsorbents. Magnetics. Cobalt ferrite. Chromium. Industrial effluent. Catalytic reduction.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Cromo .....	3
1.2	Curtimento do couro.....	5
1.3	Híbridos orgânicos-inorgânicos.....	6
1.4	Adsorventes magnéticos .....	8
1.5	Síntese .....	9
1.6	Simbiose Industrial .....	11
1.7	Nitrofenol.....	12
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo Geral .....	15
2.2	Objetivos Específicos .....	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	16
3.1	Coletas .....	16
3.1.1	Água rica em MON .....	16
3.1.2	Efluente industrial .....	16
3.2	Síntese do material híbrido ferrita de cobalto/MON .....	17
3.3	Caracterizações dos materiais híbridos .....	18
3.3.1	Difração de Raios X (DRX).....	18
3.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	18
3.3.3	Análise termogravimétrica (TG).....	18
3.3.4	Área superficial.....	19
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) .....	19
3.4	Ensaio de remoção.....	19
3.4.1	Ensaio da influência do pH da solução do efluente na remoção de cromo.....	19
3.4.2	Ensaio cinéticos .....	20
3.4.3	Dessorção .....	21
3.5	Reciclagem do adsorvente e do cromo dessorvido.....	21
3.6	Síntese do híbrido usando rejeitos da mineração de ferro .....	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	23
4.1	Caracterização da água rica em MON e do efluente.....	23
4.2	Caracterizações das amostras.....	25
4.2.1	Difração de Raios X.....	25

4.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	27
4.2.3	Análise termogravimétrica (TG) .....	28
4.2.4	Área superficial .....	30
4.3	Ensaio de remoção .....	31
4.3.1	Ensaio da influência do pH da solução do efluente na remoção de cromo .....	31
4.3.2	Ensaio cinético .....	34
4.3.3	Dessorção .....	40
4.3.4	Caracterização do adsorvente após sua reutilização por MEV/EDS .....	41
4.4	Reciclagem do adsorvente e do cromo dessorvido .....	43
4.4.1	Caracterizações .....	44
4.4.2	Atividade catalítica .....	47
4.5	Síntese do híbrido usando rejeitos da mineração de ferro .....	50
5	CONCLUSÕES .....	53
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO .....	54
7	REFERÊNCIAS .....	55

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Diagrama potencial redox (Eh) versus pH para cromo. (Adaptado de Palmer & Puls, 1994) [29].....	4
<b>Figura 2:</b> Representação de classes de materiais híbridos. Fonte: Benvenuti <i>et al.</i> (2009) [46].....	7
<b>Figura 3:</b> Padrões de difração de raios X dos híbridos: FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800 e padrão ICSD $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	26
<b>Figura 4:</b> Híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ sob o efeito de um campo magnético.....	27
<b>Figura 5:</b> Espectros de infravermelho dos híbridos: FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.....	28
<b>Figura 6:</b> Curva termogravimétrica do híbrido FeAMB.....	29
<b>Figura 7:</b> Porcentagem de remoção e concentração inicial do cromo em função do pH, com: a) FeAMB, b) Fe200, c) Fe400 e d) Fe800.....	32
<b>Figura 8:</b> Esquema do possível modelo de adsorção das espécies de cromo pelo híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ (Adaptado de Kara <i>et al.</i> [12]).....	33
<b>Figura 9:</b> Eficiência da adsorção de cromo em relação ao tempo pelos híbridos FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800, expressa pela capacidade de adsorção ( $q_{\text{ads}}$ ). Condições: FeAMB: $C_i = 64,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,2$ . Fe200, Fe400, Fe800: $C_i = 53,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,0$ .....	35
<b>Figura 10:</b> Modelo de pseudo-primeira ordem em (a) e pseudo-segunda ordem em (b) para adsorção de cromo por FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.....	39
<b>Figura 11:</b> Ciclos de reutilização, em porcentagem, do FeAMB .....	41
<b>Figura 12:</b> Microscopia eletrônica de varredura associada a espectroscopia por dispersão de energia do híbrido FeAMB após contato com efluente, sem contraste em a) e com contraste para os elementos: b) ferro, c) cobalto e d) cromo.....	42
<b>Figura 13:</b> Espectroscopia por dispersão de energia do híbrido FeAMB após contato com efluente de curtume.....	43
<b>Figura 14:</b> Padrões de difração de raios X dos híbridos: a) FeAMB, FeAMB_Sat e padrão ICSD $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ b) CrD padrão ICSD $\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_3$ e padrão JCPDS $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	45
<b>Figura 15:</b> a) Espectros de Infravermelho das amostras FeAMB, FeAMB_Sat e CrD e b) Espectro ampliado entre $800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ .....	46
<b>Figura 16:</b> Reação da redução catalítica do 4-nitrofenol utilizando $\text{NaBH}_4$ como agente redutor [89].....	47

- Figura 17:** Espectros UV-Vis da redução do 4-NF com  $\text{NaBH}_4$  catalisada por FeAMB\_Sat e CrD. Condições:  $[\text{4-NF}] = 0,036 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{NaBH}_4] = 3,17 \text{ mol L}^{-1}$ ; Catalisador = 10,0 mg;  $T = 25^\circ\text{C}$ .....48
- Figura 18:** Caracterização do híbrido FeSF: a) padrão de difração de raios X comparado ao padrão ICSD  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e b) espectro de infravermelho.....51
- Figura 19:** Eficiência da remoção de cromo em relação ao tempo pelo híbrido FeSF, expressa por: a) capacidade de adsorção ( $q_{\text{ads}}$ ) e b) porcentagem (%) de adsorção. Condições:  $C_i = 69,6 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 4,2$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .....52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações dos elementos presente na água rica em MON.....	24
Tabela 2: Concentrações dos íons presentes no efluente de curtume.....	25
Tabela 3: Área superficial, tamanho e volume dos poros para FeAMB, Fe200, Fe400, Fe800.....	31
Tabela 4: Quantidade adsorvida de cromo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em função do pH e dos híbridos FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.....	34
Tabela 5: Valores do tempo de equilíbrio ( $t_{eq}$ ), capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ) e remoção (%) do cromo por FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.....	36
Tabela 6: Comparação de diversos adsorventes na remoção de cromo.....	37
Tabela 7: Parâmetros cinéticos da adsorção de cromo pelos híbridos FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.....	39
Tabela 8: Porcentagem de dessorção em função do tempo e da concentração de HCl.....	40
Tabela 9: Tempo e taxa de conversão para a redução do 4-NF utilizando FeAMB_Sat e CrD.....	49
Tabela 10: Comparação de vários catalisadores na redução de 4-NF a 4-AF com $\text{NaBH}_4$ .....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CrD – Cromo dessorvido calcinado a 500°C
- DRX – Difração de raios X
- FAAS – Espectrometria de absorção atômica com chama
- FeAMB – Ferrita obtida em temperatura ambiente
- FeAmb\_Sat – Ferrita obtida em temperatura ambiente saturada com cromo
- Fe200 – Ferrita calcinada a 200°C
- Fe400 – Ferrita calcinada a 400°C
- Fe800 – Ferrita calcinada a 800°C
- IC – Índice de cristalinidade
- ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MON – Matéria Orgânica Natural
- ONU – Organização das Nações Unidas
- TG – Termogravimetria
- 4-NF – 4-nitrofenol
- 4-AF – 4-aminofenol



## 1 INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos essenciais para a vida na Terra; no entanto, as várias atividades antrópicas [1] estão ocasionando o aumento nos níveis de substâncias nocivas, principalmente de espécies metálicas nos corpos hídricos em função dos esgotos domésticos e da intensa atividade industrial [2]. Os metais tóxicos são uma das classes de poluentes mais preocupantes encontradas nesses efluentes, os quais são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, por não serem biodegradáveis e consequentemente apresentarem capacidade de bioacumulação e alto tempo de permanência no meio [3, 4].

O cromo (Cr) é um dos metais tóxicos presentes em efluentes industriais parcialmente tratados ou não tratados [5], tais como, galvanoplastia, pigmentação cerâmica e principalmente nas indústrias de curtimento de couro, as quais produzem efluentes e lodos ricos em diferentes espécies de cromo, predominante na forma trivalente [6]. Em baixas concentrações, o  $\text{Cr}^{3+}$  é considerado um nutriente, entretanto, em concentrações elevadas é considerado altamente tóxico [7].

Além disso, pesquisas recentes sugerem que a cloração da água provoca a oxidação do Cr (III) a Cr (VI) em questão de horas, o qual é conhecido por sua alta toxicidade e carcinogenicidade [7, 8]. Entretanto, a quantidade de trabalhos propondo o tratamento de efluente contendo Cr (III) é significativamente menor quando comparado ao Cr (VI), e muitos deles em vez de propor a remoção de todas as espécies de cromo, investigam apenas formas de provocar a redução do Cr(VI) a Cr (III).

Em busca da prevenção e remediação da poluição ambiental, muitos métodos físico-químicos para remoção de metais tóxicos dos efluentes industriais e das águas poluídas têm sido desenvolvidos [9]. Entre esses, a adsorção é uma alternativa promissora por causa de seu baixo custo, fácil aplicação, alta eficiência e possibilidade de recuperar o adsorvente e o adsorvato, os quais poderão ser aplicados em um novo processo [10, 11].

A produção de adsorventes com propriedades magnéticas tem recebido atenção considerável, por serem facilmente removidos do meio aquoso pela

simples ação de um campo magnético externo [12]. Estes normalmente são constituídos por duas fases, uma orgânica e outra inorgânica e os materiais constituem uma nova classe de compostos denominados de materiais híbridos.

A ferrita ou magnetita é a principal estrutura usada na síntese de materiais híbridos com propriedades magnéticas, em função de sua excelente característica de magnetização e biocompatibilidade [13]. Dentre as diversas ferritas, destaca-se a ferrita de cobalto por apresentar notáveis propriedades magnéticas e elétricas além de estabilidade química [14].

No entanto, há uma preocupação com os reagentes utilizados na síntese desses materiais, por alguns apresentarem alto custo e elevada toxicidade [15, 16]. Para reduzir e/ou eliminar esse problema, existem duas vertentes. A primeira é a substituição desses reagentes por polímeros naturais, os quais irão constituir a fase orgânica e são considerados precursores não-tóxicos e eco amigáveis. Eles são capazes de aumentar o potencial adsorativo do material, por apresentarem grupos funcionais capazes de ancorar as espécies poluentes e interagirem com a parte inorgânica [15]. A segunda é a utilização de resíduos industriais ricos na espécie metálica, a qual irá compor a fase inorgânica.

Khan *et al.* [15], sintetizaram ferrita de cobalto nano-cristalina porosa usando clara de ovo como um gel ligante, e avaliaram sua aplicabilidade para remover o corante aniônico azul brilhante-R de fases aquosas. Paiva *et al.* [17], obtiveram ferrita de níquel por uma rota nova, utilizando uma solução de proteína, onde o nitrato de níquel e de ferro foi dissolvido em água de côco filtrada. Cunha *et al.* [18], propôs uma nova rota para a produção de nanomateriais utilizando água rica em matéria orgânica natural (MON), em substituição aos tradicionais reagentes empregados na rota sol gel tradicional.

Dessa forma, o presente trabalho engloba essas duas vertentes e propõe a utilização de polímeros naturais concomitantemente com íons de ferro obtidos de resíduos tratados, na síntese de materiais híbridos com propriedades adsorventes e magnéticas. Avaliar a eficiência desses materiais na remoção de íons de cromo presente em efluente de indústrias de curtimento de couro.

Além disso, planeja agregar valor ao que seria resíduo do processo de adsorção, o adsorvente híbrido ferrita de cobalto/MON saturado com cromo e o cromo dessorvido, examinando suas propriedades catalíticas na redução do nitrofenol a aminofenol.

## 1.1 Cromo

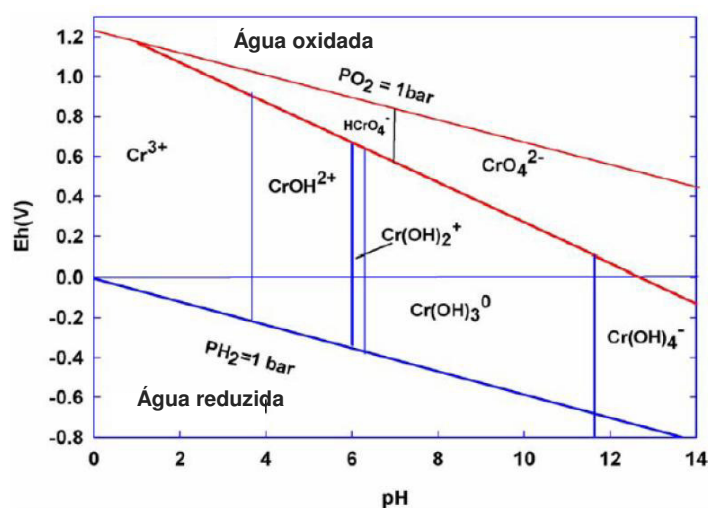
O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas. Entretanto, é considerado um metal tóxico, um dos principais poluentes ambientais por seus compostos serem dispersos cada vez mais nos recursos hídricos, oriundos das águas residuárias produzidas pelas indústrias químicas, de curtimento de couros, pigmentos, de produção de aço, de eletrodeposição, de lixiviação de aterros sanitários, entre outros [19-21].

Assim, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do Brasil, pela Resolução N° 357, de 17 de março de 2005 estabeleceu para as águas doces de classe 1 e 2, o teor máximo permitido para o cromo de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ; e para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, o limite máximo permitido de cromo (III) e cromo (VI) são, respectivamente, 1,0 e  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de acordo com a Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 [22]. Ademais, é classificado pela Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer (IARC) na lista de prioridade de poluentes tóxicos.

A concentração e a mobilidade do cromo no meio aquático estão diretamente relacionadas com o estado de valência dominante (especiação) e que pode ser encontrado principalmente em duas formas: cromo trivalente (III) e cromo hexavalente (VI). A valência dominante é controlada pelas características químicas e físicas das águas, mas principalmente pelas condições de pH e potencial redox (Eh) (Figura 1) [23]. Em ambientes de baixo Eh e de pH predominantemente ácido (condições reduzidas), predominam espécies de Cr(III). Em  $\text{pH} > 3,5$ , a hidrólise do Cr (III) resulta nas espécies  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_3^0$  e  $\text{Cr(OH)}_4^-$ . Sob condições oxidantes (Eh elevado), as espécies de Cr (VI) predominam como ânions. Em pH entre 1,0 e 6,0 na forma de  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  em pH acima de 6,0 [23, 24].

Em algumas circunstâncias, a depender da espécie e do nível de concentração, o cromo é um elemento importante para o ambiente e até mesmo para a saúde humana. As funções bioquímicas e efeitos do cromo são dependentes de seu estado de oxidação: cromo (VI) é carcinogênico e mutagênico, enquanto que o cromo (III) é considerado um nutriente essencial para os humanos, em pequenas concentrações, por ser responsável pelo controle da glicose e metabolismo dos lipídios [25-28].

**Figura 1:** Diagrama de potencial redox (Eh) *versus* pH para cromo. Fonte: Adaptado de Palmer & Puls (1994) [29].



No entanto, em altas concentrações todas as formas de cromo podem ser tóxicas [3]. Quando o teor de Cr (III) excede os limites dos receptores na membrana do eritrócito humano, pode reduzir a atividade imunológica e causar mais danos estruturais do que o Cr (VI), alterando assim a permeabilidade da membrana biológica e afetando a função dos seus receptores, canais iônicos e enzimas, além de provocar danos ao DNA [7, 27, 28, 30].

Ademais, Uluozlu *et al.* [31] constataram que o Cr (III) em condições oxidantes adequadas, pode ser oxidado para Cr (VI); e Lindsay *et al.* [8] sugerem que a cloração da água provoca a oxidação de Cr (III) a Cr (VI) em questão de horas.

Assim, é extremamente importante o desenvolvimento de métodos capazes de remover as diferentes espécies de cromo presente em efluentes

industriais, e assim minimizar efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana.

## **1.2 Curtimento do couro**

A indústria de fabricação de couro ou curtumes requer atenção especial, visto que são uns dos maiores responsáveis por grande parte da geração dos resíduos nocivos ao meio ambiente, tais como, gases, aparas, resíduos sólidos e líquidos contendo em sua maioria íons de cromo [32, 33]. Os maiores centros de produção de couro encontram-se na China, Índia, Brasil, Japão, Coreia do Sul. O Brasil possui cerca de 450 curtumes, sendo 80% de pequeno porte [6, 34, 35].

O couro é uma pele animal que foi submetida a etapas de limpeza, estabilização e acabamento para transformá-lo em um produto imputrescível, e assim ser encaminhado para confecção de calçados, peças de mobília e automobilística, entre outros artigos [6, 36]. O processamento das peles ocorre basicamente em três fases: ribeira, curtimento e acabamento.

A ribeira consiste em operações no meio aquoso e de natureza mecânica que irão limpar e preparar a pele para a fase de curtimento. No entanto, a pele não apresenta estabilidade, estando exposta a degradação e a putrefação. O caráter imputrescível será adquirido na fase de curtimento através da utilização de agentes curtientes, que irão reagir com o colágeno da pele. Após, o curtimento as peles passam pela etapa de acabamento com a finalidade de promover algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis aos couros, tais como cor, impermeabilidade, maciez e elasticidade [36-38].

O cromo é, mundialmente, o principal agente de curtimento empregado, pela qualidade do produto final ser superior aos produzidos empregando outras técnicas. Os couros processados os quais utilizam cromo, apresentam maior resistência ao calor e ao desgaste, maior permeabilidade e leveza, ademais exigem tempos menores de processamento [39-41]. Para a produção dos couros, somente 60-70% do cromo aplicado sob a forma de sulfato básico de

cromo reage com as peles, consequentemente, cerca de 30-40% do cromo é eliminado como resíduos sólidos e líquidos [42, 43].

Em muitos casos, as águas residuais do processo do couro normalmente são descarregadas, sem tratamento adequado, no sistema de esgoto ou em pequenos riachos localizados nas mediações dessas indústrias [42]. As maiorias dessas empresas utilizam a técnica de precipitação para tratar os seus efluentes, porém essa técnica produz uma grande quantidade de lodos ricos em cromo, os quais são encaminhados para aterros sanitários que tem custo muito elevado e têm sido alvo de preocupação constante, uma vez que podem ocasionar contaminações ao lençol freático se controlados de forma inadequada [34].

Por essas razões há uma grande busca por tratamentos alternativos para esses efluentes, que minimizem ao máximo o impacto sobre o ecossistema. A técnica de adsorção baseada na separação magnética está sendo intensamente estudada, principalmente por permitir a recuperação das espécies metálicas com alto grau de pureza, possibilitando a inserção dos resíduos hora tratados na cadeia produtiva [44].

### **1.3 Híbridos orgânicos-inorgânicos**

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, resultando em um material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem [45-48]. É importante ressaltar, que os termos híbridos orgânicos-inorgânicos e compósitos têm sido associados por diversos trabalhos, entretanto, de acordo com José *et al.* [48] compósito e híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes; ademais, um compósito não é, necessariamente, constituído por componentes orgânicos e inorgânicos.

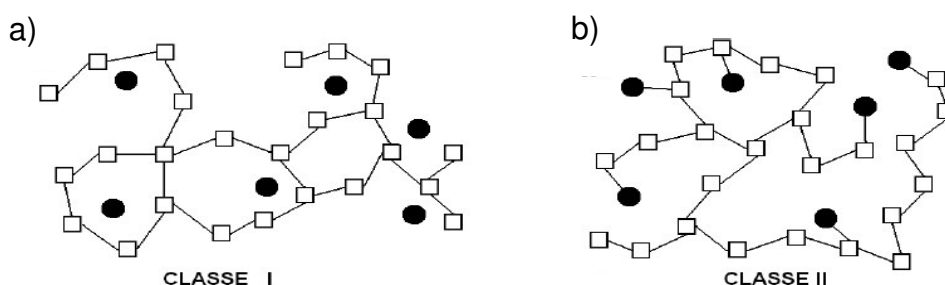
A natureza da ligação entre as fases orgânica e inorgânica classificam os híbridos em dois tipos [45, 46, 48]. Os híbridos de classe I, que apresentam interações fracas entre os componentes, tais como forças de Van der Waals ou

ligações de hidrogênio, enquanto que, os híbridos de classe II tem seus precursores orgânicos e inorgânicos interagindo por ligações covalentes [49].

Os híbridos de classe I são preparados, em geral, com a adição de precursores moleculares orgânicos solúveis ao meio no qual se obtém a fase inorgânica, mas que não participam diretamente das reações de gelificação (não polimerizáveis). Como consequência, o componente orgânico é adsorvido à rede inorgânica por forças intermoleculares fracas e/ou aprisionados em poros fechados da rede, representado pelos círculos escuros da Figura 2a [46].

Na formação dos híbridos de classe II, os precursores orgânicos são polimerizáveis e contém grupos funcionais diversificados que podem ser integrados à estrutura do híbrido, de acordo com a Figura 2b [48]. Segundo Benvenutti *et al.* [46], esses materiais demonstram uma maior estabilidade térmica do precursor orgânico em relação aos híbridos de classe I.

**Figura 2:** Representação de classes de materiais híbridos. Fonte: Benvenutti *et al.* (2009) [46].



Os híbridos em que a fase inorgânica é constituída a base de sílica, principalmente na forma de alcóxidos, tem sido estudados por diversos anos, porém, apresentam altos custos [48, 50]. Entretanto, recentemente, materiais híbridos magnéticos, a base de óxido de ferro, vêm sendo pesquisados e desenvolvidos com sucesso [51, 52], atraindo muita atenção os que utilizam precursores naturais para compor a fase orgânica.

As propriedades magnéticas nos compostos híbridos aprimoram funcionalidades que não são encontradas nos materiais convencionais, especialmente em relação aos processos de adsorção. Assim, tendem a ser

uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma ampla faixa de aplicações [48, 53, 54].

#### **1.4 Adsorventes magnéticos**

Atualmente um dos grandes desafios da tecnologia ambiental é o tratamento das águas residuárias de forma eficiente e sistemática. Os métodos tradicionais, tais como, troca iônica, coagulação, osmose reversa, precipitação, extração por solventes e deposição eletroquímica [55], apresentam baixa eficiência de remoção, alto consumo de energia e reagentes, e consequentemente, produz uma grande quantidade de lodo tóxico [9, 56].

A técnica da adsorção utilizando uma nova classe de materiais denominados de híbridos surge como uma alternativa promissora na remediação ambiental, principalmente quando estes apresentam propriedades magnéticas [57, 58].

Os materiais magnéticos empregados como adsorventes potencializam a técnica de adsorção, pois podem ser removidos facilmente do meio aquoso pela simples ação de um campo magnético externo, além de viabilizar sua reutilização, bem como, a recuperação dos metais adsorvidos, após o processo de dessorção [10, 57, 58].

Desta forma, a adsorção combinada com a separação magnética é considerada superior às outras abordagens de tratamento das águas residuárias, por conta da sua alta eficiência, custo e simplicidade no processo de operação. E quando adotados processos de síntese verde, para a obtenção do adsorvente, a mesma pode ser enquadrada como uma técnica eco-amigável [59].

Dentre os componentes magnéticos utilizados na formação dos híbridos, destacam-se as ferritas por suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas únicas, além da biocompatibilidade [13, 60], encontrando assim diversas aplicações nos campos da remediação ambiental, biomedicina, catálise, pigmentos, biossensores, dentre outros [54, 56, 61, 62]. A ferrita de cobalto é um dos membros da família da ferrita, que tem sido extensivamente



estudada devido às suas propriedades intrínsecas, tais como, excelente propriedade magnética, estabilidade química e elevada dureza mecânica [63, 64].

Denadai *et al.* [52], utilizaram um material híbrido magnético de ferrita associada com ciclodextrina para remoção de íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  presentes em soluções aquosas. Li *et al.* [65], avaliaram a capacidade e o mecanismo de adsorção de  $\text{Cu (II)}$  por nanopartículas magnéticas amino funcionalizadas. Tan *et al.* [66], sintetizaram ferrita de cobalto revestida com multicamadas de nanotubos de carbono para remoção de urânio (VI) em soluções aquosas.

Assim, existe grande interesse por parte dos pesquisadores em produzir esses materiais por rotas alternativas, a fim de potencializar sua eficácia e, sobretudo, atenuar os danos ambientais, produzidos pelas rotas tradicionais.

## 1.5 Síntese

Os materiais híbridos podem ser obtidos por diversos métodos bem estabelecidos na literatura tais como, co-precipitação, métodos de evaporação e auto-combustão, microemulsão, rota hidrotérmica, e principalmente via sol-gel [60, 67, 68].

De acordo com Owens *et al.* [69], Zelazowska *et al.* [70] e Benvenutti *et al.* [46] o processo sol-gel é um dos métodos mais versáteis para a preparação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, devido à baixa temperatura de síntese que permite a incorporação de espécies ativas à matriz sólida durante a sua preparação através do processo de hidrólise e de poli-condensação.

Além disso, oferece vantagens, tais como a possibilidade de obter compostos híbridos homogêneos, com alta pureza, elevada área superficial e simplicidade no preparo [71].

Neste trabalho, o material híbrido magnético foi obtido pela rota sol-gel modificada, uma vez que foram empregados os sais dos referidos metais de interesse como reagentes para compor a fase inorgânica e água rica em matéria orgânica natural (MON) para compor a fase orgânica, em substituição aos solventes orgânicos comumente utilizados nas rotas de sol-gel tradicional.

A aplicação da MON é justificada pelo princípio da biossíntese, a qual consiste na utilização de estruturas naturais capazes de ancorar as espécies metálicas em substituição aos tradicionais polímeros orgânicos, a fim de minimizar os impactos ambientais; sendo assim, uma alternativa eco-amigável. [72].

Realizando uma busca na literatura, foram encontrados poucos estudos que utilizam essas estruturas na síntese de híbridos magnéticos, a exemplo, de Ywei e Jianlong [13] que prepararam e caracterizaram nanopartículas de quitosana magnética pelo método de co-precipitação química, para a remoção de Cu (II) em soluções aquosas e obtiveram resultados satisfatórios.

Algumas pesquisas aplicaram as substâncias naturais na síntese de materiais magnéticos, porém foram submetidas ao tratamento térmico, tais como, Laokul *et al.* [72], que sintetizaram ferritas de Ni, Cu e Zn pelo método sol-gel modificado utilizando nitratos dos metais e solução do extrato de aloe vera; e Cunha *et al.* [18], que obtiveram nanopartículas de alumina empregando matéria orgânica natural (MON), pela mesma apresentar capacidade de complexar os metais tal como os reagentes orgânicos aplicados no processo sol-gel tradicional. Porém, não foram localizados trabalhos que empregam MON no processo de síntese de materiais híbridos magnéticos com aplicação na remoção de poluentes presentes em meio aquoso.

A matéria orgânica natural é constituída por 80% de substâncias de estrutura química indefinida que são ricas em grupos funcionais, principalmente carboxilas e hidroxilas fenólicas, os quais podem contribuir na adsorção de espécies metálicas, dependendo das condições empregadas, bem como interagir com os íons que constituirá a fase inorgânica [73].

A desprotonação dos principais grupos presentes na MON é fortemente dependente do pH do meio [18]. Segundo Tan *et al.* [74], os grupos carboxílicos presentes na MON estão ionizados em pH em torno de 4,0, enquanto os fenólicos em pH em torno de 9,0.

A fase inorgânica pode ser proveniente de reagentes analíticos, mas alguns trabalhos evidenciam a possibilidade da utilização de rejeitos industriais ricos em íons metálicos de interesse, o qual poderá ser usado para compor a

fase inorgânica. Tal prática é ambientalmente e tecnologicamente viável, por minimizar o impacto ambiental e principalmente quando a aplicação do material não exigir elevada pureza dos reagentes.

Por exemplo, Costa *et al.* [75], utilizaram água rica em MON e resíduos de curtumes na produção de  $\alpha$ -alumina dopada com cromo reciclado, a qual apresentou excelente potencial catalítico na redução do 4-nitrofenol. Chen *et al.* [76], sintetizaram pigmentos pretos contendo cromo proveniente de resíduos de curtumes.

## 1.6 Simbiose Industrial

A cúpula sobre desenvolvimento sustentável da ONU (2015) estabelece em um dos seus objetivos que se deve assegurar os padrões de produção e consumo sustentáveis. Para tanto, torna-se necessário que a sociedade encare os resíduos como matéria-prima de um novo processo. Nessa vertente surgiu o conceito de indústria ecológica, também denominada simbiose industrial, o qual surge como uma alternativa ecologicamente correta que visa minimizar custos e danos ambientais ocasionados pelos diversos segmentos industriais [77].

A ecologia industrial está ganhando reconhecimento, não só em comunidades acadêmicas, mas em círculos empresariais e governamentais, como uma fase 'natural' para o desenvolvimento do sistema industrial; a qual considera o aspecto ecológico quando se lida com a interação e inter-relação, tanto no âmbito dos sistemas industriais, bem como, entre os sistemas naturais e industriais [78, 79].

O ICME - *International Council on Metals and the Environment* [80] define eco-eficiência como a maximização dos benefícios econômicos e ambientais enquanto reduz os custos tanto econômicos, quanto ambientais simultaneamente. Segundo Teixeira e César [81] “a Ecologia Industrial atinge esse conceito a partir de outro conceito, o da circulação de recursos materiais e energéticos. Tudo parte da ideia do uso de matérias primas e energia em ciclos fechados entre indústrias, assim, se compatibiliza com a natureza quando não

for possível a eliminação de resíduos, possibilitando aos meios naturais o processamento de tais resíduos”.

Consequentemente, a simbiose industrial é essencialmente uma forma de ecologia industrial que busca a integração entre as indústrias a partir da troca de energia, água e resíduos, visando redução de custos operacionais, um menor consumo de recursos naturais, ganhos econômicos e redução dos danos ao meio ambiente ao minimizar a quantidade de reagentes tóxicos utilizados e de resíduos gerados [82, 83].

A prática do conceito de simbiose industrial está se tornando cada vez mais comum em todo o mundo, assim o presente trabalho utiliza esse conceito para propor a utilização de íons de ferro provenientes de resíduos produzidos por mineradoras para a produção de materiais híbridos com propriedades magnéticas, os quais terão a fase inorgânica constituída a partir dos íons de ferros recuperados desses resíduos reciclados.

Além do mais, com o intuito de desenvolver o processo de remediação de cromo em um ciclo fechado, será investigada a habilidade catalítica dos materiais que seriam resíduos do processo, o híbrido FeAMB saturado com cromo (FeAMB\_Sat) e a solução de cromo dessorvido, seca e calcinada a 500°C (CrD), na redução do 4-nitrofenol.

## 1.7 Nitrofenol

Nitrocompostos aromáticos, especialmente o nitrofenol, são considerados poluentes orgânicos persistentes e são os principais contaminantes presentes em águas residuárias de indústrias farmacêuticas, tingimentos e agrícolas [84-86].

O nitrofenol está presente na lista de “Poluentes Prioritários” da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), a qual regulamentou sua concentração em águas naturais menor que 10 ng L<sup>-1</sup> em função da sua natureza carcinogênica e tóxica [87, 88].

Segundo Singh *et al.* [86], a remoção efetiva destes contaminantes perigosos e sua transformação em alguns produtos úteis antes da descarga é

de maior importância prática. Dentre os diversos métodos de tratamento, a redução catalítica do 4-nitrofenol para 4-aminofenol na presença de borohidreto de sódio tem sido a mais utilizada, pela fácil medição de ambos compostos por espectroscopia UV-Vis e pela conversão completa não gerar subprodutos [84, 89].

Nessa vertente da redução catalítica, a implementação da técnica em escala industrial exige a obtenção de catalisadores eficientes. A síntese desses envolvem procedimentos complexos que demandam tempo e recursos financeiros. Os principais catalisadores usados na redução dos nitrocompostos são constituídos de metais nobres, principalmente Pd, Pt e Au [84]. Poucos trabalhos relatam a utilização de metais de transição como Ni, Cu, dentre outros [85, 86].

Entretanto, catalisadores constituídos de metais nobres são muito caros. Além disso, as reações são realizadas em ambientes muito agressivos, alta temperatura e pressão e longos tempos de reação. Também, a utilização dos catalisadores tradicionais pode gerar poluição secundária, porque as principais metodologias usadas na síntese desses catalisadores empregam reagentes tóxicos [88].

Por meio de uma busca nas principais bases de dados internacionais foi constatado o grande interesse acadêmico no desenvolvimento de catalisadores eficientes na redução do nitrofenol. No período de 2015 a 2016 foram publicados 1644 artigos. Devido ao grande impacto desses compostos no meio ambiente e principalmente pela importância econômica do aminofenol, o qual é um dos principais insumos na síntese de muitos corantes industriais, produtos farmacêuticos e de determinados compostos biologicamente ativos. Aminofenóis também são utilizados como inibidores de corrosão em tintas, como lubrificante anti-corrosão em combustíveis [85, 88].

Porém, ainda é muito escasso a quantidade de trabalhos que propõem o desenvolvimento de rotas eco-amigáveis na obtenção de catalisadores. Portanto, é de grande importância o avanço de técnicas empregando híbridos a base de ferritas como catalisadores na remediação de contaminantes, visto que

é uma abordagem barata, fácil e ecológica, sobretudo quando são reutilizadas de outros processos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Sintetizar materiais híbridos magnéticos utilizando água rica em matéria orgânica natural, avaliar sua capacidade de reutilização na remoção de cromo presente em efluentes de indústria de curtimento de couro e verificar a atividade catalítica dos resíduos do processo.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Coletar e caracterizar as amostras de: água rica em MON no Parque Nacional Serra de Itabaiana, localizado na cidade de Itabaiana/SE e do efluente industrial no Curtume Souza, localizado Campo do Brito/SE;
- Sintetizar o material híbrido magnético utilizando água rica em MON a partir de reagentes analíticos e do resíduo tratado de sulfato férrico;
- Caracterizar as amostras utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, área superficial e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar o potencial dos híbridos obtidos como adsorvente e a cinética da remoção de cromo presente em efluente;
- Realizar ensaios de dessorção e reciclo com os híbridos obtidos à temperatura ambiente;
- Avaliar a capacidade catalítica dos resíduos gerados após os ciclos de reutilização na redução do 4-nitrofenol.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Coletas

##### 3.1.1 *Água rica em MON*

A água rica em MON utilizada na síntese foi coletada na Cachoeira do Cipó, Parque Nacional Serra de Itabaiana/SE, sendo transportada ao laboratório em vasos de polietileno, previamente descontaminados, sob refrigeração a temperatura de aproximadamente 4°C, conforme a metodologia realizada por Cunha *et al.* [18].

A água coletada foi caracterizada através de parâmetros físico-químicos, tais como:

- pH com medidor de bancada da marca Digimed e eletrodo modelo K38-1460;
- teor de carbono total em equipamento TOC-V CPH Analyser da Shimadzu;
- e a concentração de 25 elementos (Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Sn, Zn e Zr) por Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

##### 3.1.2 *Efluente industrial*

Os resíduos foram coletados no Curtume Souza Ltda., localizado no município de Campo do Brito/SE. Após a coleta, o resíduo foi transportado para o laboratório em recipientes de polietileno, à temperatura ambiente.

O efluente coletado foi caracterizado através de parâmetros físico-químicos, tais como:

- pH com medidor de bancada da marca Digimed e eletrodo modelo K38-1460;
- concentração de cromo total por espectrometria de absorção atômica com chama (Shimadzu AA 7000);



- concentração de Cr (VI) por espectrofotometria UV-Vis (Genesys Model UV Scanning) a 541 nm utilizando a difenilcarbazida como agente complexante, conforme o procedimento 3500 do *Standard Methods*, 1998;
- concentração de Cr (III) por diferença entre cromo total e cromo(VI);
- e a concentração dos íons cálcio e magnésio pelo procedimento 3500 do *Standard Methods*, 2012; lítio, sódio e potássio por espectrometria de absorção atômica; cloretos, sulfatos, nitratos, brometos e fosfatos por cromatografia iônica.

### 3.2 Síntese do material híbrido ferrita de cobalto/MON

A síntese do material híbrido foi realizada conforme a metodologia proposta por Culita *et al.* [63] com algumas modificações. Assim, 5,948 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 13,515 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram transferidos para um béquer contendo 200 mL de água rica em MON e mantido sob agitação mecânica constante até a completa dissolução. Em seguida, o meio foi basificado gradualmente com solução aquosa de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  até atingir o pH 9,0.

Posteriormente, o sistema permaneceu sob agitação mecânica constante por 30 minutos, logo após, foi aquecido a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}/6\text{h}$  para eliminação da água e obtenção do xerogel. O material obtido foi lavado com água deionizada a fim de eliminar o excesso de cloreto de sódio gerado, em seguida seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  e homogeneizado.

O material híbrido ferrita de cobalto e MON sintetizado foi dividido em quatro lotes. Três deles passaram por tratamento térmico, com intuito de avaliar a influência da MON presente na estrutura da ferrita de cobalto e na remediação de íons de cromo, presentes no efluente de curtimento. Os lotes foram nomeados de Fe200 (calcinação a  $200^\circ\text{C}/2\text{h}$ ), Fe400 (calcinação a  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) e Fe800 (calcinação a  $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) e o quarto lote denominado de FeAMB (não sofreu tratamento térmico). A calcinação foi conduzida em forno elétrico, tipo mufla, instalado no Departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe – UFS, em atmosfera aberta com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.3 Caracterizações dos materiais híbridos

#### 3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração por raios X foram realizadas em difratômetro da Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC instalado no Departamento de Física– UFS, à temperatura ambiente, no modo de varredura contínua usando radiação Co K $\alpha$ , operando no regime de 40kV/40mA, num intervalo de 10° a 80° com velocidade de 1°/min.

A identificação das estruturas cristalinas obtidas foi realizada por comparação com padrões do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

#### 3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos utilizando pastilhas de KBr em um espectrômetro de infravermelho da marca Varian, modelo 640 IR instalado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Química–UFS. As amostras foram previamente secas e o espectro foi varrido de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, no modo transmitância, utilizando-se resolução de 8 cm<sup>-1</sup>, aquisição de 32 scans por amostra e o espectro da pastilha de KBr como *background*.

#### 3.3.3 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50 instalado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Química–UFS, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40 mL min<sup>-1</sup>, e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de 26 a 900 °C, em cadinho de platina.

### 3.3.4 Área superficial

A área superficial foi obtida através da adsorção de nitrogênio a 77 K em equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1200, instalado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Química–UFS, utilizando o método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Anterior ao processo de adsorção/dessorção de nitrogênio, as amostras foram submetidas à etapa de degaseificação a 150 °C durante 2 h.

### 3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

A composição qualitativa das amostras foi verificada por meio do sistema MEV/EDS da marca Hitachi TM 3000 instalado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Química–UFS. As amostras foram depositadas em fita carbono e as análises foram realizadas com o equipamento operando sob baixo vácuo, voltagem de aceleração de 15 kV e corrente de filamento de 1850 mA.

## 3.4 Ensaios de remoção

### 3.4.1 Ensaios da influência do pH da solução do efluente na remoção de cromo

Avaliou-se a influência do pH do efluente na capacidade adsortiva dos híbridos na remoção dos íons de cromo, para tanto variou-se o pH de 3,0 a 9,0, utilizando soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados utilizando-se 1,0 mL do efluente com uma concentração de cromo total de aproximadamente 70 mg L<sup>-1</sup>. Esses ensaios foram conduzidos em frascos âmbar contendo 10 mg dos materiais híbridos, sob agitação constante a 150 rpm por 60 min a 25 ± 0,2 °C. Após esse intervalo, os adsorventes foram separados da solução com o auxílio de um ímã de neodímio. Em seguida, a concentração de cromo total foi determinada em Espectrômetro de Absorção Atômica com chama (FAAS), Shimadzu modelo AA-7000 instalado no

Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Química–UFS. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente para determinar a concentração inicial de cromo nos diferentes valores de pH. Os experimentos foram executados em duplicata.

Os resultados obtidos foram expressos em termos de quantidade adsorvida (Equação 1) em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida do cromo total ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_o$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e no equilíbrio do cromo total ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente;  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa da ferrita (g).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Em termos de porcentagem, a remoção do cromo foi calculada a partir da Equação 2, em que  $C_o$  e  $C_f$  representam as concentrações iniciais e finais, respectivamente do cromo total.

$$(\%) \text{remoção} = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

### 3.4.2 Ensaios cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados em frascos âmbar com 10 mg dos materiais híbridos e 1,0 mL do efluente, com pH do efluente ajustado de acordo com o resultado do item 3.4.1, ou seja, o pH que apresentou a maior porcentagem de remoção. O experimento foi conduzido sob temperatura de  $25 \pm 0,2$  °C, e agitação constante em 150 rpm. As amostras foram retiradas em intervalos de tempos preestabelecidos, distribuídos em 300 min. Após os intervalos de tempo, o adsorvente foi separado com a aproximação de um campo magnético simples. Em seguida, a concentração de cromo total foi determinada em Espectrômetro de Absorção Atômica com chama. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente para determinar a concentração inicial de cromo e todos os experimentos foram executados em duplicata. Os resultados experimentais foram expressos em termos de quantidade adsorvida e de porcentagem conforme as Equações 1 e 2.

### 3.4.3 Dessorção

Para investigar a possibilidade de reutilização sucessiva do adsorvente e recuperação dos íons de cromo adsorvidos, experimentos de adsorção e regeneração foram conduzidos. Para tanto, avaliou-se a influência da concentração do HCl e o tempo de contato. O adsorvente FeAmb após a etapa de adsorção, realizada como descrito no item 3.4.2, foi seco a temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado 10 mg do adsorvente para cada béquer contendo 1 mL de solução HCl com diferentes concentração (0,1, 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>), os quais permaneceram sob agitação constante de 150 rpm, a 25 °C por 30 e 60 minutos.

Após esses intervalos de tempo, o adsorvente foi separado da solução com o auxílio do ímã de neodímio, lavado por duas vezes com água deionizada e seco a temperatura ambiente. A concentração de cromo total resultante foi determinada e a condição que permitiu a máxima dessorção dos íons de cromo adsorvidos, foi empregada nos ensaios seguintes. Antes de ser reutilizado em um novo ciclo, o adsorvente foi lavado e seco em temperatura ambiente.

A capacidade de reutilização do adsorvente híbrido magnético foi avaliada por cinco ciclos de adsorção e quatro ciclos de dessorção, de forma que o adsorvente impregnado com cromo no último ciclo de adsorção será analisado e reaproveitado. E a solução resultante das etapas de dessorção foi armazenada, para análises posteriores e reutilização.

## 3.5 Reciclagem do adsorvente e do cromo dessorvido

A solução resultante das etapas de dessorção foi aquecida a 100 °C para eliminação da água, e posteriormente calcinada a 500 °C por 2 h em uma navícula de alumina, em forno elétrico tipo mufla, em atmosfera aberta com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, e foi nomeado de CrD. Enquanto, o material híbrido após o último ciclo de adsorção foi seco a 100 °C para eliminação da água e nomeado FeAMB\_Sat. Ambas as amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR e análise de área superficial.

As técnicas foram utilizadas com o intuito de averiguar a composição dos materiais e propor a incorporação desses subprodutos novamente no ciclo industrial através de processos catalíticos na redução do 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF).

Para verificar a redução catalítica do 4-NF seguiu-se o procedimento descrito por Goyal *et al.* [85]. Para tanto, adicionou-se 30  $\mu\text{L}$  de solução aquosa de 4-NF  $0,036 \text{ mol L}^{-1}$  em 5 mL de solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$   $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ . A cor da solução mudou para amarelo escuro e foi submetida a agitação constante por 1 minuto. Em seguida, 10 mg do resíduo resultante da etapa de dessorção, foi adicionado e agitado continuamente em temperatura ambiente. A coloração amarela escuro da solução foi desaparecendo progressivamente, demonstrando a redução do 4-nitrofenol. Após o desaparecimento completo da cor, o catalisador foi separado da solução por ação de um campo magnético externo (ímã de neodímio), lavado com água deionizada, seco e reutilizado por ciclos sucessivos.

A taxa de conversão do 4-nitrofenol a 4-aminofenol foi examinada por espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu UV-1800) medindo a absorção no intervalo de 200 a 500 nm. A partir dos espectros UV-Vis, calculou-se o percentual de conversão usando a Equação 3:

$$\% \text{ conversion} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

onde  $A_0$  é a absorbância no tempo ( $t_0$ ), ou seja, antes da adição do catalisador e  $A_t$  é o valor da absorbância no tempo de equilíbrio.

### 3.6 Síntese do híbrido usando rejeitos da mineração de ferro

Inicialmente, determinou-se a concentração de ferro total por Espectrometria de Absorção Atômica com chama no resíduo constituído majoritariamente por sulfato férrico, o qual é oriundo de rejeitos da mineração de ferro tratado pela empresa Bauminas.

Para a síntese utilizou-se 5,64 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 27,5 mL do resíduo de sulfato férrico ( $102,4 \text{ g L}^{-1}$ ), os quais foram transferidos para um béquer contendo 172,5 mL de água rica em MON. Desse modo, manteve-se as

concentrações com a mesma proporção da síntese com reagentes em grau analítico, e o procedimento seguiu a metodologia do item 3.2.

O híbrido produzido foi denominado FeSF e caracterizado por difratometria de raios X, infravermelho e área superficial.

Sua capacidade adsortiva foi avaliada através do ensaio cinético, realizado em frascos âmbar com 10 mg do material híbrido e 1,0 mL do efluente, sem ajustar o pH. O experimento foi conduzido de acordo com o item 3.4.2. Os resultados experimentais foram expressos em termos de quantidade adsorvida e de porcentagem conforme as Equações 1 e 2.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Caracterização da água rica em MON e do efluente**

O valor do pH e o teor de carbono orgânico total determinados na água coletada no Parque Nacional da Serra de Itabaiana foram 3,89 e 23,6 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Segundo Cunha *et al.* [18], esses valores indicam que a MON presente no ambiente aquático é constituída de moléculas de elevada massa molecular com uma maior concentração de grupos funcionais ácidos (carboxilas e hidroxilas fenólicas).

Na Tabela 1 estão expressas as concentrações dos elementos presentes na água rica em MON, os quais poderiam interferir na síntese do material híbrido CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MON. Porém, recentemente, Cunha *et al.* [18] utilizaram essa água rica em MON como agente polimerizante na síntese de nanopartículas de alfa-alumina, e verificaram que não houve interferência na formação das nanoestruturas.

**Tabela 1:** Concentrações dos elementos presente na água rica em MON.

Elementos	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Elementos	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
As	0,0018	Mn	1,50
Al	115,4	Mo	0,09
B	12,1	Na	4909,03
Ba	9,30	Ni	0,70
Bi	0,12	Pb	1,90
Co	0,17	Sn	0,06
Cd	0,11	Se	0,40
Cr	0,50	Si	1448,1
Ca	704,1	Sr	8,40
Cu	23,1	Zn	***
Fe	94,8	Hg	0,67
Li	0,46	K	468,4
Mg	1034,2		

\*\*\*Não quantificado

O efluente da indústria de curtimento de couro oriundo do Curtume Souza, apresentou pH 4,2 evidenciando a presença de substâncias com caráter ácido. As concentrações dos íons presentes no efluente podem ser visualizadas na Tabela 2. A alta concentração de cromo, predominantemente, na forma de Cr (III) e a elevada concentração de sulfato é coerente com o agente de curtimento empregado nesse curtume, o sulfato básico de cromo. A concentração de cromo total no efluente é 15000 e 682 vezes superior ao valor máximo permitido pelas Resoluções N° 357 e 430, respectivamente, estabelecidas pelo CONAMA. Logo, é de suma importância o desenvolvimento de técnicas eficientes que permita a remediação dos íons de cromo presente no efluente, bem como a reciclagem dessas espécies e sua inserção na elaboração de materiais de interesse tecnológico.

Os altos valores de cálcio, sódio, cloretos, sulfatos são decorrentes do uso de sais e óxidos, em grande quantidade nas etapas de limpeza e preparação da pele, as quais são necessárias para que haja maior interação e consequentemente, melhor aproveitamento do agente curtiente [34].



**Tabela 2:** Concentrações dos íons presente no efluente de curtume.

Íons	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Íons	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Magnésio	48,5	Brometo	91,0
Cálcio	2863,0	Cloreto	11820,0
Lítio	0,10	Sulfato	2920,80
Sódio	9320,0	Nitrato	22,0
Potássio	20,6	Fosfato	0,18
Cromo (VI)	0,6	Cromo (III)	749,4

## 4.2 Caracterizações das amostras

### 4.2.1 Difração de Raios X

A análise de DRX foi empregada para confirmar a identidade da fase ferrita de cobalto no material sintetizado. A Figura 3 apresenta os padrões de DRX do material híbrido ferrita de cobalto/MON sintetizada à temperatura ambiente e após o tratamento térmico a 200, 400 e 800 °C. Verifica-se que os picos de difração dessas amostras estão em concordância com os dados de difração do padrão disponível na base de dados ICSD de nº 192031 (*Inorganic Crystal Structure Database*) constatando que houve a formação da referida fase para todas as condições estudadas. A ausência de outros picos de difração indica a eficácia da rota sugerida na síntese da ferrita de cobalto, a qual foi obtida sem etapa de calcinação, diferentemente das rotas tradicionais que exigem solventes de elevados custo e toxicidade, bem como tratamento térmico em altas temperaturas para obtenção da fase ferrita de cobalto.

Por exemplo, Culita *et al.* [63] sintetizaram CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilizando CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) como surfactante, o qual provoca desequilíbrio no meio ambiente aquático além de ser citotóxico [90]. Ahalya *et al.* [68] e Ibrahim *et al.* [88] obtiveram a ferrita de cobalto após tratamento térmico de 400 °C / 6 h e 900 °C, respectivamente. Evidenciando desta forma o grande potencial da rota proposta para a síntese do híbrido CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /MON, o qual foi obtido a temperatura ambiente usando água rica em MON.

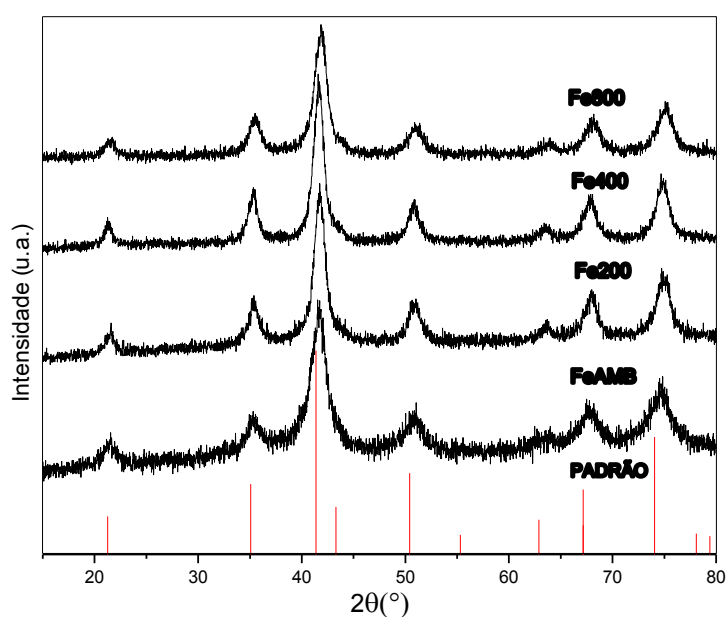
Nota-se também, a mudança na linha de base indicando uma diferença da cristalinidade das amostras, para tal calculou-se o índice de cristalinidade (IC) de acordo com a Equação 4.

$$\% IC = 1 - \left( \frac{I_1}{I_2} \right) \times 100 \quad (4)$$

em que,  $I_1$  e  $I_2$  referem as intensidades nas regiões amorfa e cristalina, respectivamente [91].

O índice de cristalinidade para FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800 é 79,26, 87,62, 91,47 e 97,55 %, respectivamente. O menor IC do híbrido FeAMB, está possivelmente associado à presença da MON na estrutura do material, à medida que aumenta a temperatura de calcinação dos materiais verifica-se que o IC é crescente, devido à eliminação progressiva da matéria orgânica. De acordo com Pertusatti [92], a temperatura de degradação da MON pode ser iniciada em torno de 240 °C e finalizada próximo de 740 °C. Entretanto, na amostra a 800 °C é possível que haja ainda uma quantidade residual de matéria orgânica na estrutura do híbrido, principalmente de estruturas aromáticas que apresentam alta estabilidade térmica.

**Figura 3:** Padrões de difração de raios X dos híbridos: FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800 e padrão ICSD  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



Na Figura 4 é possível visualizar a alta resposta do material híbrido  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$  sintetizado à temperatura ambiente, quando submetido a um campo magnético, destacando a eficiência da síntese na obtenção do material híbrido com propriedades magnéticas. Propriedade a qual tornará a separação sólido/líquido mais simples, sendo necessário apenas a aplicação de um campo magnético ou elétrico, na foto (Fig. 4) o campo usado foi o ímã de neodímio. Essa propriedade torna os referidos materiais superiores aos adsorventes tradicionalmente usados na adsorção.

Para muitos pesquisadores a separação sólido/líquido é considerada o principal desafio tecnológico na remediação ambiental [93]. Logo, o futuro da remediação ambiental está dependente do desenvolvimento de adsorventes magnéticos eficientes, visto que, não só proporcionam a separação de forma mais simples, como também a reutilização do adsorvente e do adsorvato em outros processos industriais.

**Figura 4:** Híbrido  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$  sob o efeito de um campo magnético.



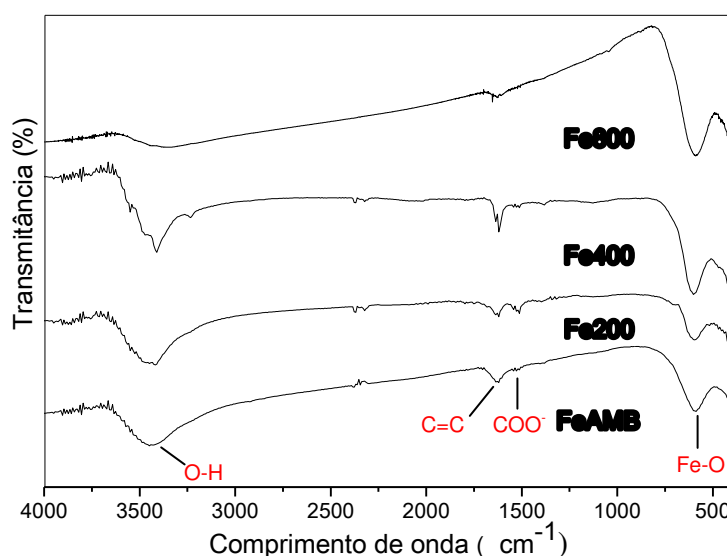
#### 4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi utilizada para auxiliar na caracterização da estrutura química das amostras através da identificação de grupos funcionais. A Figura 5 ilustra os espectros de infravermelho registrados dos materiais híbridos FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.

Nos espectros é possível observar bandas largas e intensas na região de  $3430\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento de grupos O-H, um indicativo da presença de água, alcoóis, fenóis e/ou ácidos carboxílicos. As bandas em  $2370$  e  $2321\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao gás carbônico presente no ar. A banda observada entre  $1626\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de ligações C=C referentes aos grupos aromáticos, mas pode também está associada aos grupos carboxilatos. Enquanto que a banda em  $1525\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico de  $\text{COO}^-$  resultante da desprotonação dos grupos carboxilatos, que são característicos MON [92, 94, 95]. Os espectros indicam uma banda de absorção em torno de  $596\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação Fe-O, uma particularidade das ferritas [63].

Esses dados corroboram com os difratogramas, os quais evidenciam a presença da MON na estrutura dos híbridos, até mesmo para a amostra calcinada a  $800^\circ\text{C}$  (Fe800). Resultado, que pode proporcionar propriedades magnéticas/adsorventes diferenciadas para o material em estudo.

**Figura 5:** Espectros de infravermelho dos híbridos: FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.



#### 4.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

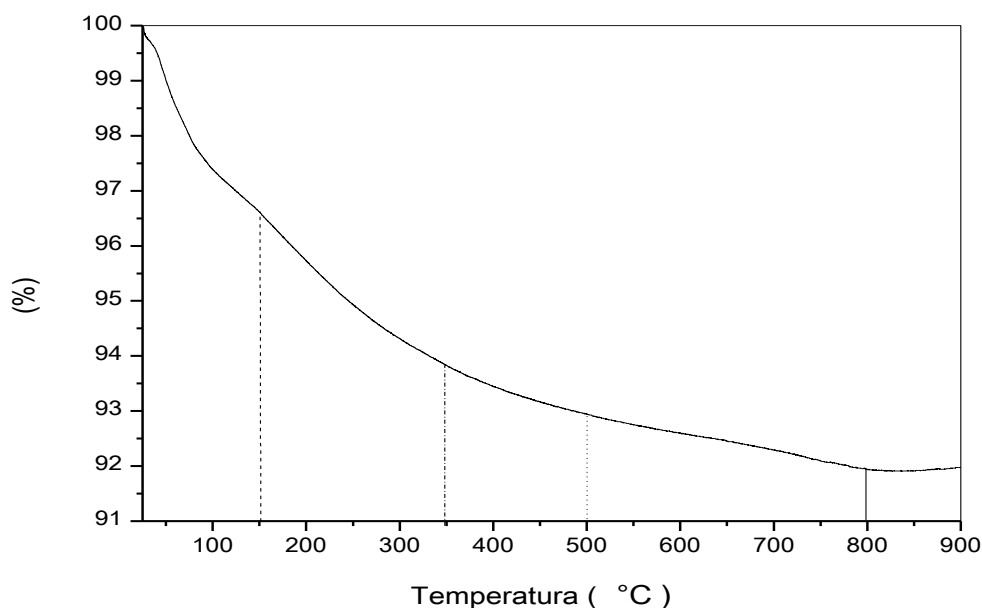
A Figura 6 apresenta a curva termogravimétrica (TG) do xerogel do material FeAMB. Nessa curva, visualizam-se quatro estágios distintos de perda de massa que se estendem até  $800^\circ\text{C}$ , totalizando uma perda de

aproximadamente 8,0 %, as quais estão associadas à degradação das diferentes estruturas que compõem a MON, presente na água utilizada na síntese.

O primeiro estágio representa uma perda de aproximadamente 3,5 %, a qual está associada à desidratação da amostra em torno de 150 °C. O segundo ocorre até pouco abaixo de 350 °C, com uma perda de 2,7 % a qual está relacionada a degradação dos carboidratos, grupos fenólicos, carboxílicos, carbonilas e de estruturas alifáticas frequentemente encontradas na MON. Já o terceiro ocorre de 350 °C até cerca de 500 °C, e refere-se à dissociação e repartição das estruturas poli-insaturadas e a eliminação de hidrogênio através do craqueamento do oxigênio presente nos heterocíclicos. Enquanto que, o último estágio (500-800 °C) está relacionado com a combustão de estruturas aromáticas e a clivagem de ligações C-C. Resultados similares foram reportados por Zhang et al. [96], Calace *et al.* [97], loselis *et al.* [98].

Ademais, esses dados são corroborados com os dados de infravermelho, que evidenciaram a presença de bandas típicas de estruturas orgânicas na amostra calcinada a 800 °C (Fe800) e com os dados de DRX para a referida amostra, o qual exibe uma linha de base ruidosa, possivelmente associada à presença dessas estruturas orgânicas residuais, visto que apresentou o maior índice de cristalinidade.

**Figura 6:** Curva termogravimétrica do híbrido FeAMB.



#### 4.2.4 Área superficial

A técnica de BET fornece dados, tais como área superficial específica, tamanho e volume dos poros. Estas informações para os híbridos em estudo podem ser visualizadas na Tabela 3. Observa-se que as amostras apresentaram elevada área superficial, 357,0, 288,7, 222,9 e 221,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800, respectivamente. Uma característica desejável e muito vantajosa, pois pode proporcionar um alto desempenho na remediação de poluentes.

Zhang *et al.* [99], obtiveram CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método de co-precipitação química com área superficial igual a 101 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Culita *et al.* [63], sintetizaram nanopartículas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com área de 93,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, utilizando CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) como surfactante e sob tratamento térmico de 400°C. Khan *et al.* [15], reportaram a síntese de compósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via rota sol-gel, empregando albumina de ovo e após ser calcinado a 500 °C, com área superficial de 335 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Os valores das áreas superficiais dos híbridos encontrados neste estudo sobressaem aos da literatura, e enaltece o potencial tecnológico da rota de síntese eco-amigável proposta neste trabalho com destaque para o híbrido FeAMB, obtido sem tratamento térmico e que apresentou a maior área superficial específica.

Os resultados demonstram também que houve uma redução da área superficial dos híbridos calcinados (Fe200, Fe400 e Fe800) quando comparado ao híbrido FeAMB. Esse efeito é possivelmente devido à presença de MON, que é um polímero natural e segundo Faraji *et al.* [100], polímeros ou surfactantes evitam a aglomeração das partículas por repulsão eletrostática e/ou estérica.

Esses resultados são coerentes com os dados de DRX, FTIR e TG, que evidenciam a redução da MON conforme o aumento da temperatura de calcinação. Porém, a semelhança dos valores de área superficial, tamanho e volume dos poros das amostras Fe400 e Fe800 é justificada por não haver uma diferença significativa do teor de MON entre elas, visto que, a curva termogravimétrica (Figura 6) mostra uma pequena perda de massa no intervalo

de temperatura entre 400-800 °C e as análises de DRX e FTIR evidenciaram que o Fe800 ainda possui MON residual referente, principalmente, aos compostos aromáticos que tem alta estabilidade térmica.

**Tabela 3:** Área superficial, tamanho e volume dos poros para FeAMB, Fe200, Fe400, Fe800.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho do poro (Å)	Volume do poro (cc g <sup>-1</sup> )
FeAMB	357,0	0,4200	23,56
Fe200	288,7	0,4083	28,29
Fe400	222,9	0,3411	30,61
Fe800	221,8	0,3409	30,73

### 4.3 Ensaios de remoção

#### 4.3.1 Ensaios da influência do pH da solução do efluente na remoção de cromo

O estudo da influência do pH é muito importante na avaliação da eficiência da adsorção visto que afeta a especiação dos metais poluentes, a atividade de grupos funcionais no adsorvente e a competição com íons que coexistem em solução.

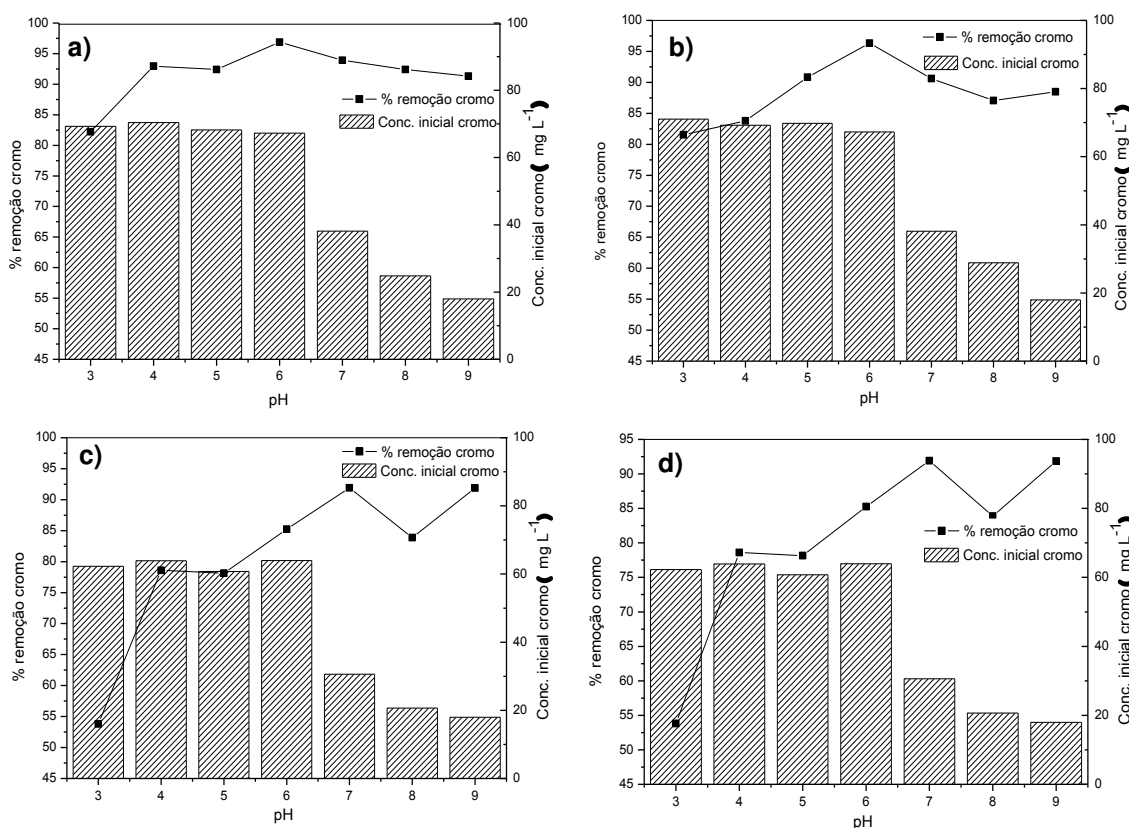
A Figura 7 apresenta o percentual de adsorção de cromo empregando os materiais híbridos obtidos, em diferentes temperaturas, e a concentração inicial de cromo no efluente, em função do pH. De acordo com os resultados apresentados, nota-se que a adsorção foi muito eficiente, principalmente na faixa de pH entre 4 e 6, com porcentagens de remoção do cromo variando de 93-97 % utilizando FeAMB, 84-96% com Fe200, 83-95% com Fe400 e 79-85 % com Fe800.

A alta capacidade de adsorção do cromo presente no efluente pelos híbridos constata que a existência de outros íons no meio, exibidos no item 4.1, não interferiu no desempenho de remediação do efluente de curtume. A melhor capacidade adsortiva exibida pela FeAMB deve-se provavelmente ao maior

teor de MON na estrutura da mesma em relação as demais amostras, como foi mostrado nos difratogramas, espectros de infravermelho e na curva de TG.

A presença da MON proporcionou o aumento na concentração dos sítios de adsorção e uma maior área superficial, como revelados pelos dados de BET. Os principais grupos funcionais presente na MON estão predominantemente na forma de carboxilatos, e segundo Tan *et al.* [74], são desprotonados em torno de pH 4,0.

**Figura 7:** Porcentagem de remoção e concentração inicial do cromo em função do pH, com: a) FeAMB, b) Fe200, c) Fe400 e d) Fe800.

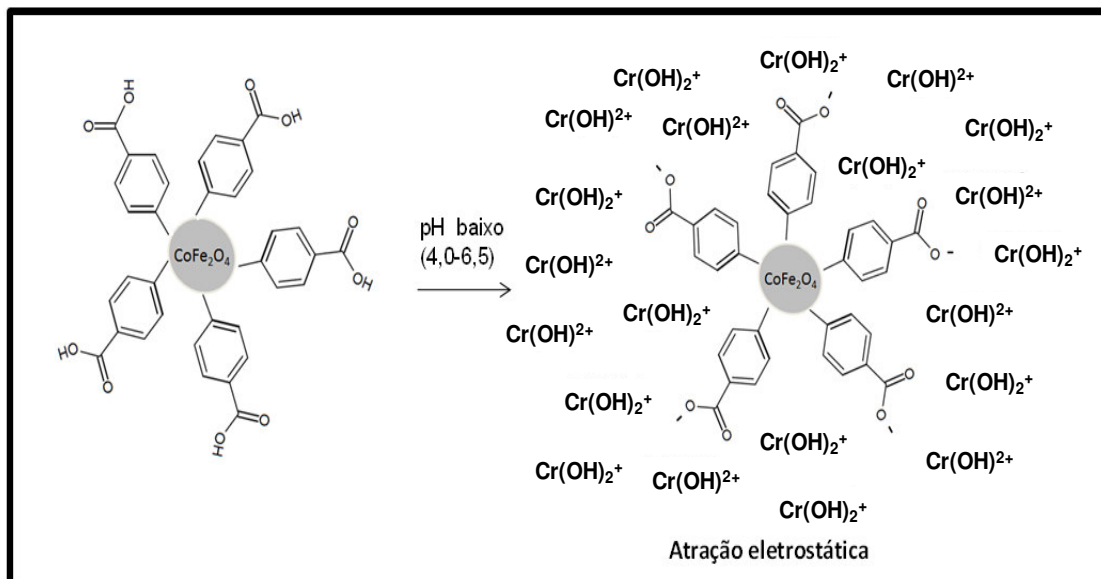


Em relação ao efeito do pH da solução do efluente, o alto potencial de adso no intervalo de pH 4-6 é devido a presença das espécies de cromo predominantemente nas formas  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , conforme o diagrama de potencial redox (Eh) *versus* pH para cromo (Figura 1), promovendo assim uma maior interação dessas espécies com os grupos carboxilatos desprotonados. Possivelmente essa interação se dá por atração eletrostática e a Figura 8



ilustra um dos modelos de interação que domina a adsorção de espécies metálicas [65, 66, 93].

**Figura 8:** Esquema do possível modelo de adsorção das espécies de cromo pelo material híbrido  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MON}$ . (Adaptado de Kara *et al.* [12])



No entanto, em pH superior a 6, ocorre o início da precipitação de cromo na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (ver Figura 1), e consequentemente a concentração inicial das espécies solúveis de cromo na solução do efluente é reduzida (Figura 7), de modo que além do fenômeno da adsorção, ocorre também a precipitação, o que inviabiliza o estudo da eficiência dos materiais obtidos na remoção dos íons de cromo nessas condições.

Ademais, na Figura 7a, é possível notar que a concentração inicial de cromo no pH entre 4-6 é aproximadamente igual, e que as respectivas porcentagens de remoção de cromo não apresentam diferença significativa, conferindo vantagens a essa proposta de remediação. Primeiramente, por realizar o tratamento no pH natural do efluente (4,2), ou seja, não é necessário o consumo de reagentes para ajustar o pH do meio; reduzindo assim custos e simplificando o processo adsorção. Outra vantagem, é que o material adsorvente proporciona o tratamento do resíduo em uma ampla faixa de pH, entre 4 e 6, e não apenas em um valor fixo, com níveis de eficiência da

adsorção significativamente semelhantes, o que facilita a aplicabilidade do presente material na remediação de cromo em efluentes industriais. Além disso, a utilização do híbrido FeAMB também acrescenta benefício à técnica, uma vez que foi obtido sem tratamento térmico, conferindo assim economia e simplicidade ao processo em função do menor gasto energético.

Na Tabela 4 pode-se visualizar os valores da quantidade adsorvida de cromo no intervalo de pH 4-6. Observa-se que a capacidade de adsorção da FeAMB no pH 4 a 6 não apresenta diferença significativa, considerando portanto o pH 4 como a melhor condição na remoção. Entretanto, as Fe200, Fe400 e Fe800 apresentaram melhor remoção no pH 6, considerando um erro relativo de 5% quando comparado ao pH 5.

**Tabela 4:** Quantidade adsorvida de cromo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em função do pH e dos híbridos FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.

pH	Híbridos			
	FeAMB	Fe200	Fe400	Fe800
4	6,43	5,98	5,62	4,86
5	6,41	6,46	5,75	4,90
6	6,72	6,86	6,42	5,28

#### 4.3.2 Ensaios cinéticos

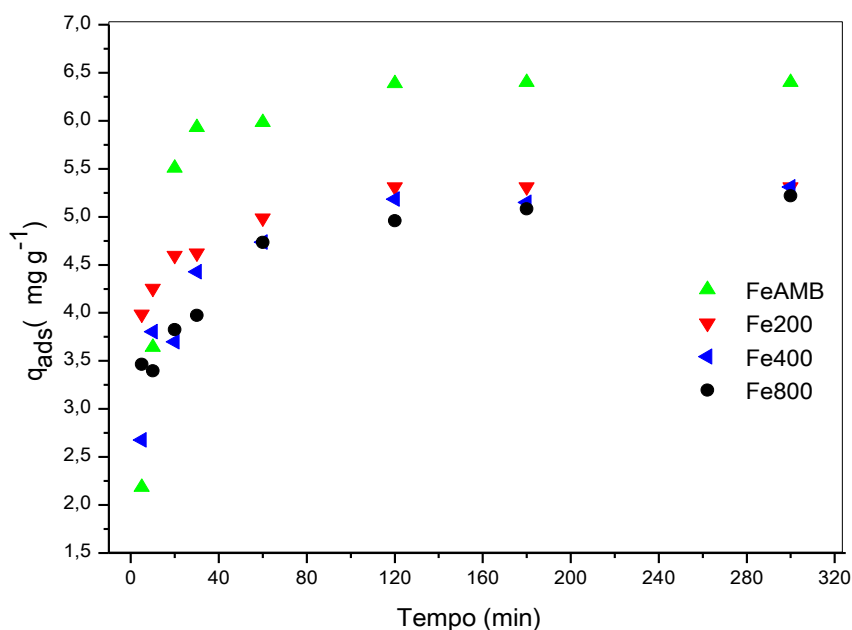
A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são retidas pelo adsorvente, representando o quanto foi retirado da solução em relação ao tempo e a eficiência do processo [101].

Assim, o estudo cinético foi realizado com a FeAMB sem ajustar o pH do efluente e com Fe200, Fe400 e Fe800 ajustando o pH em 6, por esses serem os valores de pH em que apresentaram melhor eficiência de adsorção conforme o item anterior (4.3.1).

A Figura 9 ilustra a eficiência da remoção de cromo dada pela capacidade de adsorção,  $q_{\text{ads}}$ , em função do tempo. Observa-se que, nos minutos iniciais o material híbrido calcinado a 200 °C (Fe200) exibe melhor resposta do que o material híbrido obtido à temperatura ambiente (FeAMB).

Em 10 minutos, a quantidade de cromo adsorvida para FeAMB e Fe200, foi 3,63 e 4,25 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado com a liberação de sítios na estrutura da Fe200, em consequência da calcinação em temperatura mais baixa, a qual resulta na perda inicial dos compostos mais voláteis e de água adsorvida. Porém, a partir dos 30 minutos, é possível notar que a capacidade adsortiva da FeAMB é muito maior do que nos demais materiais híbridos, em todo o intervalo de tempo restante, o que pode ser um efeito da presença da matéria orgânica em maior proporção nessa amostra.

**Figura 9:** Eficiência da adsorção de cromo em relação ao tempo pelos materiais híbridos em diferentes temperaturas, expressa pela capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ). Condições: FeAMB:  $C_i = 64,0$  mg L<sup>-1</sup> e pH = 4,2. Fe200, Fe400, Fe800:  $C_i = 53,1$  mg L<sup>-1</sup> e pH = 6,0.



Os tempos de equilíbrios alcançados para a adsorção de cromo em FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800 foram de 60, 120, 120 e 60 minutos, respectivamente. Os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção,  $q_{ads}$ , e remoção (%) estão apresentados na Tabela 5. Verifica-se que a ordem da capacidade de adsorção é: FeAMB>Fe200>Fe400>Fe800, indicando que o teor de matéria orgânica na estrutura desses materiais é um diferencial na eficiência da adsorção, em razão da FeAMB ter apresentado maior potencial

adsorativo quando comparado a Fe800, na qual a MON possivelmente está em quantidade residual.

**Tabela 5:** Valores do tempo de equilíbrio ( $t_{eq}$ ), capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ), desvio padrão e remoção (%) do cromo por FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.

Ferrita	$t_{eq}$ (min)	remoção (%)	$q_{ads}$ (mg L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão
FeAMB	60	93,5	5,985	0,010
Fe200	120	99,9	5,310	0,069
Fe400	120	97,6	5,184	0,036
Fe800	60	89,1	4,733	0,027

Contudo, na Figura 9, observa-se que com apenas 20 minutos de ensaio os adsorventes já demonstram ótimas porcentagens de remoção variando de 70-87 %. Na remediação ambiental o tempo é uma variável de extrema importância, quanto mais rápido o poluente for removido, menores serão os danos ambientais. Evidenciando assim, o grande potencial dos presentes materiais, os quais apresentaram boa aplicabilidade e agilidade ao processo.

Comparando-se esses resultados a alguns dados reportados na literatura apresentados na Tabela 6, é notável que o híbrido FeAMB produzido neste trabalho demonstra um ótimo desempenho como adsorvente, visto que, é aplicado na remoção de cromo total em amostra real enquanto que, os estudos citados avaliaram apenas a remoção de Cr(III) em amostra sintética e em baixas concentrações.

**Tabela 6:** Comparação das condições empregadas e resultados alcançados por diversos adsorventes na remoção de cromo.

Matriz	Analito	Conc. inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Volume (mL)	Massa adsorvente (mg)	Adsorvente	Remoção (%)	Tempo (min)	Referência
Sintética	Cr <sup>3+</sup>	20,0	50,0	50	Nanotubo carbono/óxido ferro	90	60	[102]
Sintética	Cr <sup>3+</sup>	25,0	25,0	100	Líquen	96	90	[31]
Sintética	Cr <sup>3+</sup>	0,1	4,0	10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	90	60	[103]
Sintética	Cr <sup>3+</sup>	2,0	50,0	10	MgAl@CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	75	5	[104]
Efluente	Cromo total	70,0	1,0	10	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /MON	94	60	Presente trabalho

Para compreender a cinética de adsorção, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem têm sido os mais utilizados.

O modelo de pseudo-primeira ordem segue o princípio de que a velocidade de adsorção do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvido. A forma linearizada desse modelo pode ser expressa pela Equação 3 [57].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Onde,  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo, respectivamente,  $t$  é o tempo no estudo e  $k_1$  representa uma constante cinética de primeira ordem.

O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Sua forma linearizada pode ser expressa pela Equação 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

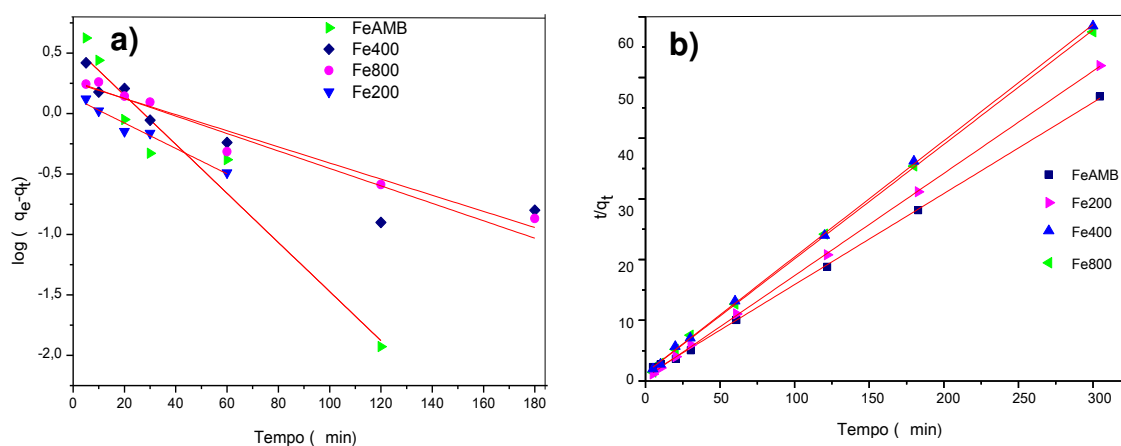
Onde,  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades adsorvidas no tempo e no equilíbrio, respectivamente,  $t$  é o tempo no estudo e  $k_2$  representa uma constante cinética de segunda ordem [10].

Para determinar as constantes de velocidade e o equilíbrio de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem pode-se plotar um gráfico linear de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  [93] (Figura 10a), conforme descrito na Equação 3; e as constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem podem ser determinadas plotando um gráfico linear de  $t/q_t$  versus  $t$  (Figura 10b), conforme descrito na Equação 4 [10].

Os valores calculados das constantes de velocidade, capacidade de adsorção e coeficientes de correlação ( $r^2$ ) são dados na Tabela 7. O modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 10b) descreve a cinética da adsorção melhor do que o modelo de pseudo-primeira ordem (Figura 10a) devido aos valores maiores dos coeficientes de correlação. Os valores de  $q_e$  calculado tem boa coerência com os valores de  $q_e$  experimental o qual também significa que a

cinética da adsorção ajustou-se muito bem com o modelo de pseudo-segunda ordem.

**Figura 10:** Modelo de pseudo-primeira ordem em (a) e pseudo-segunda ordem em (b) para adsorção de cromo por FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.



**Tabela 7:** Parâmetros cinéticos da adsorção de cromo pelos híbridos FeAMB, Fe200, Fe400 e Fe800.

Ferrita	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{calc}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$	$q_{calc}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$r^2$
FeAMB	5,985	3,620	0,047	0,9291	6,527	0,033	0,9996
Fe200	5,310	1,356	0,023	0,9566	5,377	0,059	0,9998
Fe400	5,184	1,855	0,017	0,8429	5,348	0,031	0,9990
Fe800	4,733	1,813	0,015	0,9560	5,228	0,031	0,9988

Uma vez que, a FeAMB apresentou melhor capacidade de adsorção especialmente no pH natural do efluente, os estudos a seguir serão realizados somente com esse adsorvente, visto que esse material, após o processo de secagem no final da síntese não passa por tratamento térmico. Dessa forma, não agrega custo e proporciona maior rapidez ao processo.

### 4.3.3 Dessorção

Na Tabela 8, pode-se visualizar os resultados da influência da concentração do HCl e do tempo de contato (t) que propiciaram a melhor dessorção dos íons de cromo. Pelos resultados obtidos, nota-se que utilizando a solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> por 30 minutos (t30), a porcentagem de dessorção é significativamente semelhante quando utilizou-se a solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> por 60 minutos (t60). Assim, a dessorção foi realizada utilizando solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> por 30 minutos, por apresentar a vantagem do menor tempo e concentração da solução, consequentemente permite economia no processo.

**Tabela 8:** Porcentagem de dessorção em função do tempo e da concentração de HCl.

HCl (mol L <sup>-1</sup> )	% dessorção	
	t30	t60
0,1	51,2	56,9
0,5	81,3	79,0
1,0	65,5	83,2

Para avaliar a capacidade de reutilização do adsorvente híbrido magnético, os experimentos de adsorção/dessorção foram repetidos por cinco ciclos de adsorção e quatro ciclos de dessorção, os resultados estão apresentados na Figura 11. Verifica-se que a eficiência da dessorção foi reduzida de 80 a 58 %, porém a capacidade da adsorção permaneceu elevada, diminuindo apenas de 96 % no primeiro ciclo para 82 % no quinto ciclo. Esse comportamento, supostamente está associado a liberação de outros sítios, além dos que foram ocupados pelos íons de cromo, com a utilização da solução ácida, em cada ciclo de dessorção.

Diante disso, constata-se que o material híbrido magnético obtido à temperatura ambiente, FeAMB, pode ser reutilizado sucessivamente para a remoção de cromo por pelo menos cinco vezes, sem perdas significativas da eficiência.

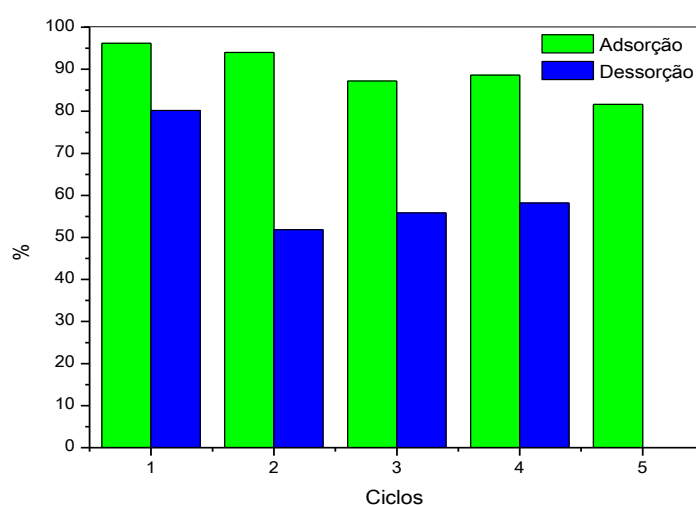
Ballav *et al.* [10] utilizaram 0,1 g de nanocompósito de ferrita revestida com glicina em 50 mL de solução aquosa sintética Cr(VI) 150 mg L<sup>-1</sup> durante 30



min e alcançaram eficiência de adsorção de 99 % nos três ciclos de reutilização do adsorvente, já no quarto e quinto ciclo a eficiência foi de 70 e 40 %, respectivamente.

Comparando com os resultados de Ballav *et al.* [10], o híbrido FeAMB destaca-se pela capacidade de reutilização e remoção de cromo total, no tratamento de um efluente, com elevada eficiência por cinco ciclos. Sendo portanto, um material adsorvente de grande potencial na remediação ambiental.

**Figura 11:** Ciclos de reutilização, em porcentagem, do FeAMB

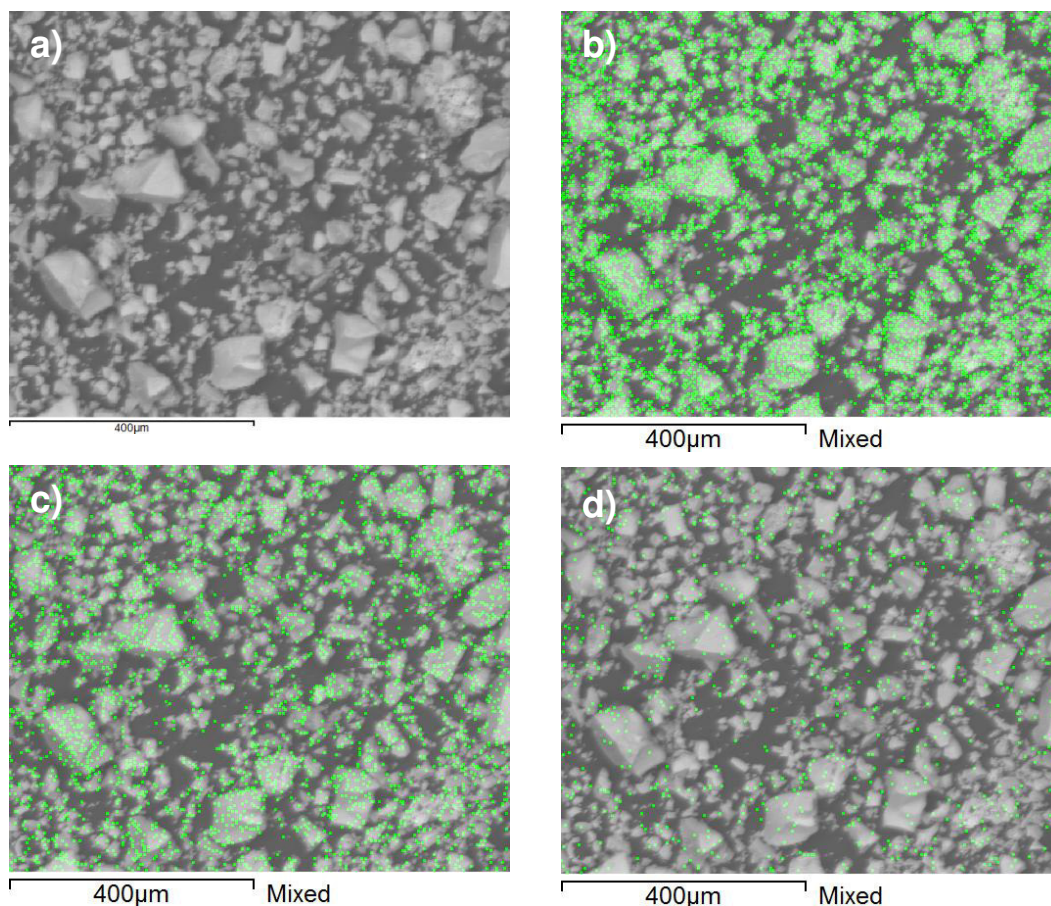


#### 4.3.4 Caracterização do adsorvente após sua reutilização por MEV/EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) fornece informações a respeito da composição da amostra em nível qualitativo.

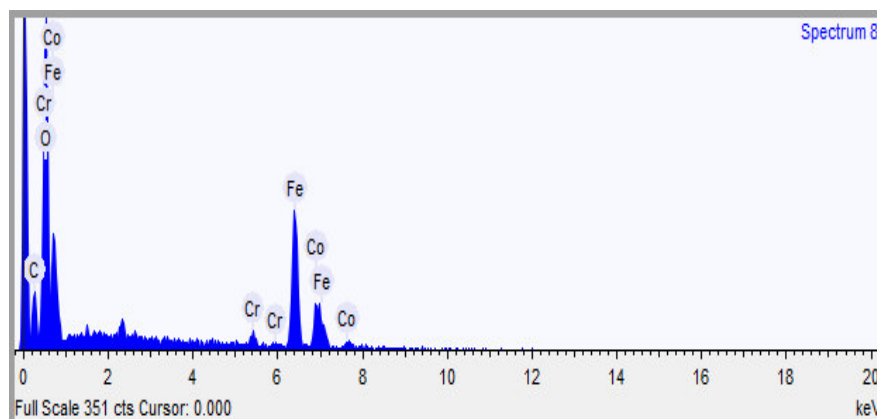
A Figura 12 apresenta imagens com magnificação de 100x do material híbrido FeAMB após os cinco ciclos de reutilização do material na adsorção de íons de cromo. As imagens em 12b, 12c e 12d mostram contrastes em tom verde evidenciando a presença dos elementos, ferro, cobalto e cromo, respectivamente, na estrutura do adsorvente. Através das Figuras 12b e 12c, nota-se que a proporção de ferro e cobalto é coerente, visto que na etapa de síntese a concentração de ferro é maior do que a de cobalto. A Figura 12d comprova a distribuição dos íons de cromo na superfície do adsorvente em estudo.

**Figura 12:** MEV Microscopia eletrônica de varredura associada a espectroscopia por dispersão de energia do híbrido FeAMB após contato com efluente, sem contraste em a) e com contraste para os elementos: b) ferro, c) cobalto e d) cromo.



A Figura 13 apresenta o gráfico de resultados obtidos por EDS da FeAMB após os cinco ciclos de reutilização do material na adsorção de íons de cromo presente em efluente de indústria de curtimento de couro. Nesse gráfico visualiza-se os elementos ferro, cobalto, assim como oxigênio e carbono que também são os constituintes da FeAMB associados a parte orgânica do material, além do cromo, o qual evidencia a sorção do mesmo pelo adsorvente em estudo.

**Figura 13:** Espectroscopia por dispersão de energia do híbrido FeAMB após contato com efluente de curtume.



#### 4.4 Reciclagem do adsorvente e do cromo dessorvido

A solução contendo cromo resultante das etapas de dessorção, inicialmente foi seca e calcinada a 200 °C, porém a amostra apresentou propriedade higroscópica e, dessa forma, dificultava a realização das caracterizações. Consequentemente, foi calcinada a 400 e 500 °C, sendo que a última temperatura resultou na melhor condição para a continuação do trabalho.

Posteriormente, o híbrido FeAMB\_Sat e a solução de cromo dessorvido, seca e calcinada a 500 °C (CrD) foram caracterizados por DRX, infravermelho e avaliados como potenciais catalisadores para a redução catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Uma vez que, a reinserção dos resíduos da adsorção na cadeia produtiva é de grande relevância tecnológica e ambiental, por transformar o que é considerado um resíduo em um produto de interesse científico.

Nesse contexto, a utilização dos resíduos como catalisadores apresentam-se como uma excelente alternativa aos catalisadores tradicionais, que são constituídos principalmente por metais nobres (Au, Pt, Ag) e extremamente caros [84]. Além disso, não somente o resíduo na forma de catalisador é reaproveitado mas também o 4-aminofenol produzido, o qual é um insumo importante na produção de compostos biologicamente ativos, farmacêuticos e inibidores de corrosão.

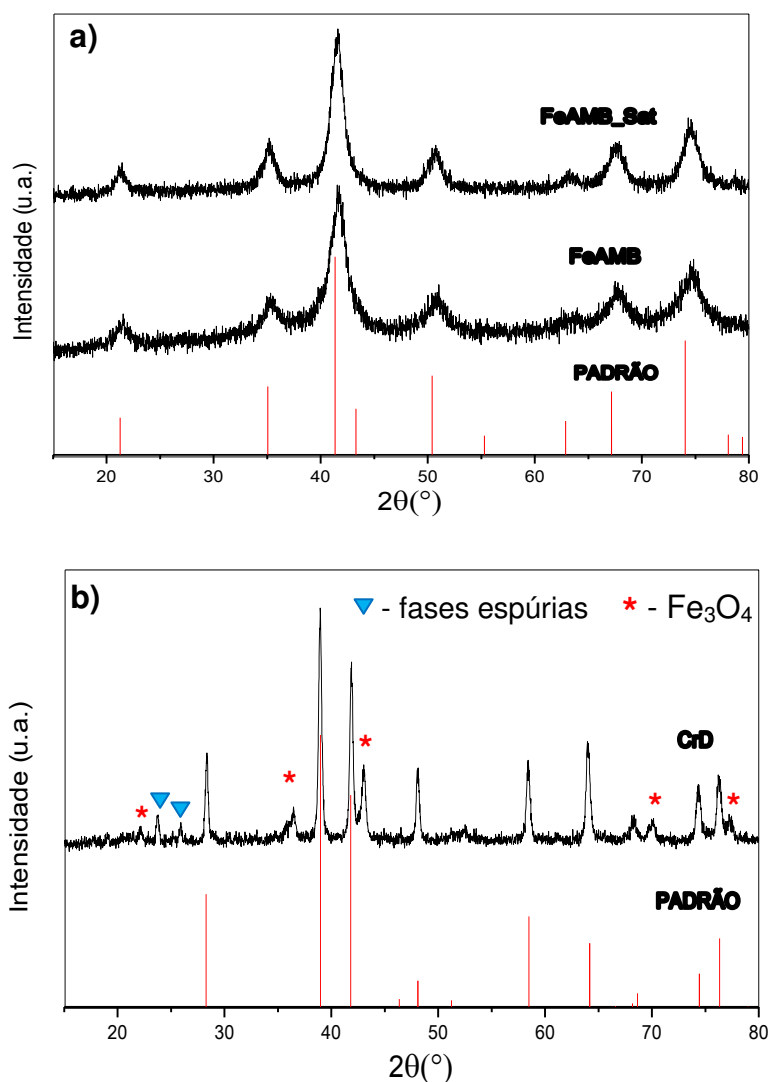
#### 4.4.1 Caracterizações

A Figura 14a apresenta os padrões de DRX do material híbrido FeAMB antes e após os ciclos de adsorção do cromo e do padrão  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  disponível na base de dados ICSD de nº192031. Observa-se que não existe novos picos no difratograma do híbrido FeAMB\_Sat, indicando que a matriz não está saturada com cromo, ou seja, a quantidade de cromo adsorvido na superfície é pequena, de forma que não foi detectada, um vez que o DRX só detecta concentrações superiores a 5 %, evidenciando que o adsorvente ainda teria capacidade de remover mais íons de cromo.

O difratograma da amostra CrD (Figura 14b) demonstra picos de difração coerentes com a fase  $\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_3$  conforme o padrão da base de dados ICSD identificado pelo nº163943. Verifica-se também a existência de outra fase de óxido de ferro, o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , concordante com os picos do padrão da base de dados JCPDS de nº 65-3107. Nota-se ainda, a presença de picos adicionais em  $23,89^\circ$  e  $25,95^\circ$  que indicam a presença de fases espúrias não identificadas, mas que podem ser decorrentes dos íons sulfato, cloreto, cálcio ou sódio, os quais foram detectados em grandes concentrações no efluente (Tabela 2).

A existência de cromo e ferro verificada nesses dados de DRX confirma a concentração previamente determinada desses elementos na solução de cromo dessorvido, que foram iguais a  $0,3$  e  $3,7 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente, analisados por Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O teor de ferro na solução é decorrente da lixiviação da matriz adsorvente, FeAMB, pelo ácido clorídrico aplicado nas etapas de dessorção, a fim de liberar os sítios ativos.

**Figura 14:** Padrões de difração de raios X das amostras: a) FeAMB, FeAMB\_Sat e padrão ICSD  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  b) CrD, padrão ICSD  $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_3$  e padrão JCPDS  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



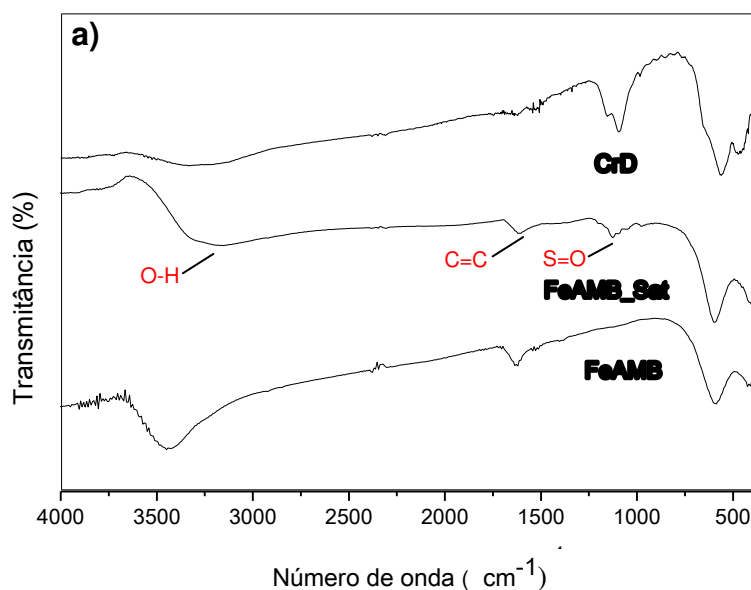
Já na Figura 15a, pode-se observar que o espectro de infravermelho do FeAMB\_Sat exibe perfil semelhante ao espectro do FeAMB, com bandas largas na região de  $3300\text{-}3430\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao estiramento de grupos O-H, um indicativo da presença de água, alcoóis, fenóis e/ou ácidos carboxílicos. A banda observada em torno de  $1626\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de ligações C=C referentes aos grupos aromáticos, e também pode está associada aos grupos carboxilatos, caracterizando a presença da MON [92, 94, 95].

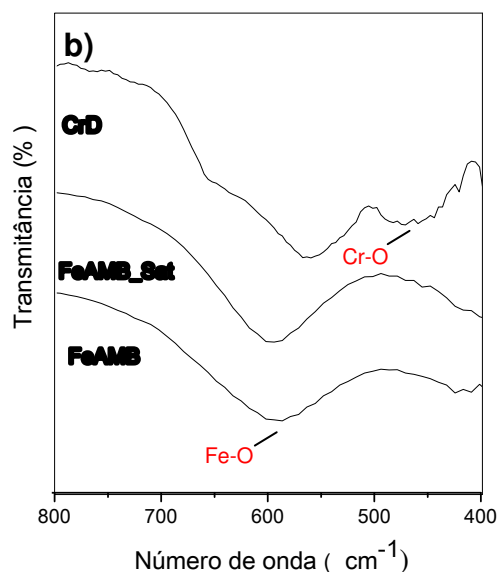
As bandas em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$  que aparecem nos espectros das amostras FeAMB\_Sat e CrD são atribuídas ao estiramento de ligações S=O, um indicativo da presença de sulfato [105, 106], associada possivelmente a elevada concentração no efluente.

Segundo Ibrahim *et al.* [88], as bandas na região de  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  correspondem às ligações de Fe-O e M(Co,Cr)-O. Na Figura 15b, a banda observada em torno de  $590\text{ cm}^{-1}$ , na amostra FeAMB, que pode ser atribuída ao estiramento da ligação Fe-O, manteve-se na amostra FeAMB\_Sat entretanto, para CrD foi deslocada para  $560\text{ cm}^{-1}$ , além disso, uma banda surgiu na região de  $480\text{ cm}^{-1}$ . O deslocamento da banda Fe-O pode ser uma consequência da diferença no sistema de cristalização das amostras, que segundo as informações da base de dados ICSD, o sistema do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é cúbico e do  $\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_3$  é trigonal.

Essas mudanças provavelmente estão relacionadas à presença de cromo em maior quantidade na estrutura de CrD, quando comparada a FeAMB\_Sat, corroborando com os de DRX.

**Figura 15:** a) Espectros de Infravermelho das amostras FeAMB, FeAMB\_Sat e CrD; b) Espectro ampliado entre  $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

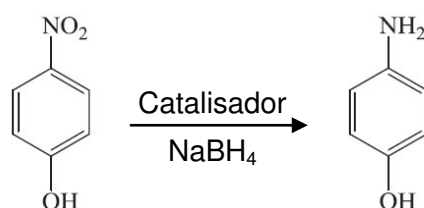




#### 4.4.2 Atividade catalítica

A redução catalítica na presença de  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor, Figura 16, foi escolhida como modelo de reação para a conversão de compostos nitro aromáticos a aminas aromáticas, conforme tem sido utilizado em diversos estudos [85, 88, 89].

**Figura 16:** Reação da redução catalítica do 4-nitrofenol utilizando  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor [89].

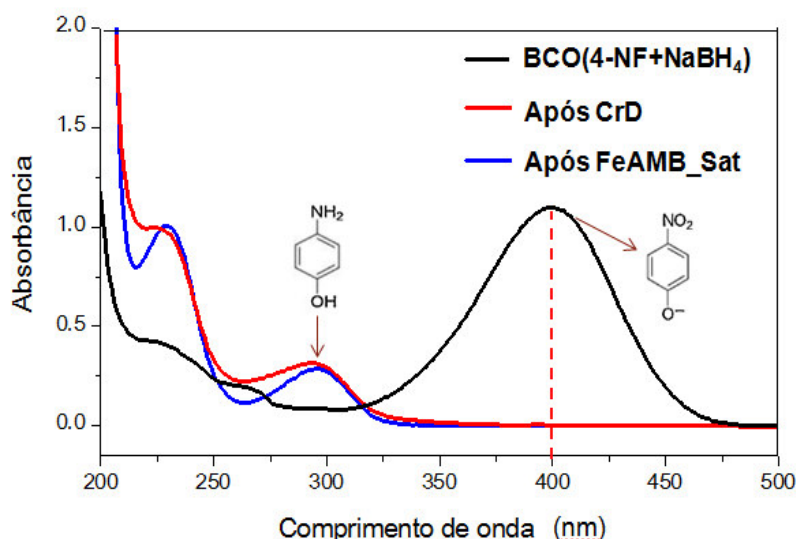


As mudanças nos espectros UV-Vis em função da redução do 4-NF pelo  $\text{NaBH}_4$  antes e depois da adição dos resíduos FeAMB\_Sat e CrD, estão apresentados na Figura 17. Antes de inserir os resíduos, é possível notar uma banda em 400 nm que corresponde aos íons 4-nitrofenolatos formados com a adição do 4-NF à solução de  $\text{NaBH}_4$ . A medida realizada após a adição dos resíduos e com a solução descolorida completamente, evidenciou o desaparecimento da banda em 400 nm e o surgimento da banda em torno de

296 nm, a qual é referente à formação do 4-AF [84]. Diante disso, pode-se inferir que houve a redução total do 4-nitrofenol.

A taxa da conversão foi de 99,9 % utilizando ambos resíduos e ocorreu durante 55 e 3 segundos com FeAMB\_Sat e CrD, respectivamente. Esses resultados comprovam um alto potencial catalítico dos materiais na redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Demonstrando que os resíduos podem ser encarados como matéria prima para a elaboração de novos materiais.

**Figura 17:** Espectros UV-Vis da redução do 4-NF com  $\text{NaBH}_4$  catalisada por FeAMB\_Sat e CrD. Condições:  $[\text{4-NF}] = 0,036 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{NaBH}_4] = 3,17 \text{ mol L}^{-1}$ ; Catalisador = 10,0 mg;  $T = 25^\circ\text{C}$ .



A Tabela 9 demonstra o tempo e a taxa de conversão do 4-NF verificada para cada matriz em ciclos de reuso. Observa-se que houve um pequeno aumento do tempo na segunda aplicação para conversão completa do 4-nitrofenol, entretanto os catalisadores exibiram excelentes capacidades de reutilização (99,9 %) que foram permanentes em todas as três reações. É importante ressaltar que, teores de cromo e ferro total foram medidos na solução após a conclusão dos ciclos de redução catalítica por FAAS e nenhuma quantidade significativa foi encontrada. Logo, não houve lixiviação de ferro e cromo das matrizes. Destacando o grande potencial desses resíduos como catalisadores.



Tabela 9: Tempo e taxa de conversão para a redução do 4-NF utilizando FeAMB\_Sat e CrD.

Ciclo	FeAMB_Sat		CrD	
	Tempo(s)	Taxa (%)	Tempo(s)	Taxa (%)
1	55	99,9	3	99,9
2	300	99,9	30	99,9
3	250	99,9	30	99,9

O desempenho catalítico dos materiais FeAMB\_Sat e CrD comparado a alguns catalisadores descritos na literatura para a reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol é exposto na Tabela 10. Nota-se que o presente trabalho tem resultados mais satisfatórios aos estudos citados em termos de concentração do 4-NF, do tempo de reação e principalmente por utilizar resíduos, consequentemente materiais de baixo custo. Uma vez que, os principais catalisadores empregam reagentes de alto custo e complexos processos de síntese.

Portanto, os materiais FeAMB\_Sat e CrD que seriam considerados resíduos e mais uma fonte de preocupação para serem descartados com menor impacto ambiental, foram reaproveitados e apresentaram um excelente desempenho como catalisador. Dessa forma, estes produtos tornam-se atraentes à indústria e podem ser reinseridos na cadeia produtiva, proporcionando economia e, sobretudo minimizando a exploração e poluição ambiental. Como exemplo, podem se tornar fonte de recursos financeiros para a indústria de curtimento de couro, a qual poderá vender seus resíduos para a elaboração de catalisadores.

Tabela 10: Comparação de vários catalisadores na redução de 4-NF a 4-AF com  $\text{NaBH}_4$ .

Catalisador	Tipo	Massa (mg)	[4-NF] ( $\text{mol L}^{-1}$ )	[ $\text{NaBH}_4$ ] ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Tempo (s)	Ref.
compósito Ag/RGO/ $\text{TiO}_2$	Sintético	7	$2,5 \times 10^{-3}$	0,25	189	[89]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Ag}$	Sintético	1	$1,0 \times 10^{-2}$	0,1	180	[107]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Sintético	100	$1,0 \times 10^{-4}$	0,5	270	[88]
AgNPs/perlite	Sintético	12	$2,5 \times 10^{-3}$	0,25	240	[108]
FeAMB_Sat	Reutilizado	10	$3,6 \times 10^{-2}$	3,2	55	Presente estudo
CrD	Reutilizado	10	$3,6 \times 10^{-2}$	3,2	3	Presente estudo

#### 4.5 Síntese do híbrido usando rejeitos da mineração de ferro

Com o intuito de produzir um híbrido magnético com caráter mais ecológico e a implementação dos conceitos de simbiose industrial, substituiu-se o precursor sal de ferro de grau analítico por um resíduo rico em íons ferro proveniente da mineração de ferro, o qual foi previamente tratado pela empresa Bauminas que processou o resíduo na forma de sulfato de ferro.

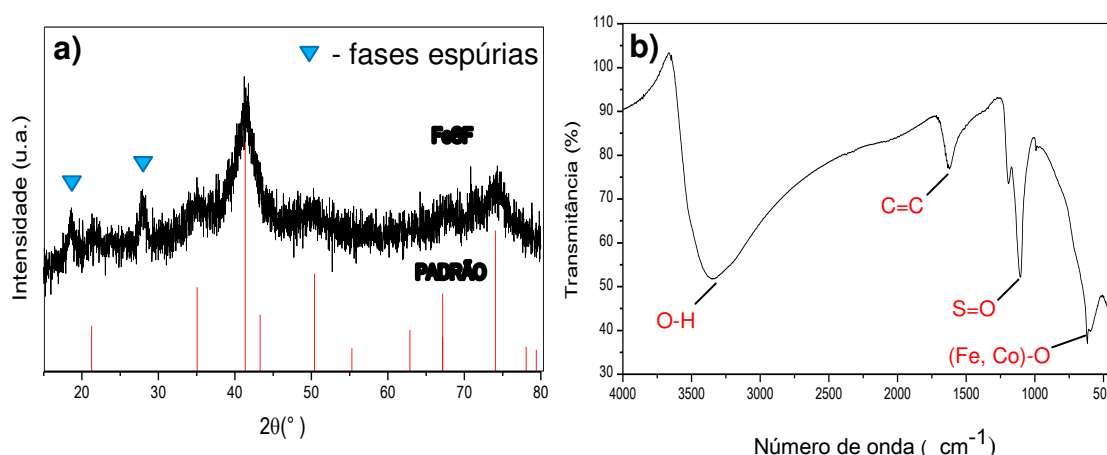
A amostra obtida, denominada FeSF, apresentou propriedade magnética e suas caracterizações são ilustradas na Figura 18. A análise por DRX, Figura 18a, demonstra uma linha de base ruidosa indicando um baixo grau de cristalinidade, possivelmente relacionada à presença da MON e de sulfato na estrutura do material.

Entretanto, os picos de difração mais intensos da amostra estão em concordância com dados de difração padrão da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , disponível na base de dados ICSD de nº 192031. Em virtude disso, constata-se que houve a formação da referida fase, confirmando mais uma vez a eficiência da rota inicialmente proposta, mesmo quando é empregado reagente de baixo grau de pureza. Outros picos observados em  $18,68^\circ$  e  $28,15^\circ$  indicam a presença de fases espúrias não identificadas.

No espectro de infravermelho, Figura 18b, observou-se bandas comuns ao espectro do híbrido FeAMB (Fig. 15) na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , um indicativo da presença de água, alcoóis, fenóis e/ou ácidos carboxílicos, além de bandas em torno de  $1620\text{ cm}^{-1}$  associadas à presença da MON e outras bandas entre  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às ligações Fe-O e Co-O, como foram citadas no item 4.4.1.

A banda em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$  é o diferencial no espectro do FeSF e refere-se ao estiramento de ligações S=O, um indicativo da presença de sulfato [105, 106], vinculado ao sal de sulfato férrico utilizado na síntese.

**Figura 18:** Caracterização do híbrido FeSF: a) padrão de difração de raios X comparado ao padrão  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  da base ICSD e b) espectro de infravermelho.



A área superficial do híbrido FeSF, determinada pela técnica de BET, foi  $213,1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , menor do que as áreas dos híbridos obtidos com reagentes de grau analítico (Tabela 3), contudo é maior que alguns dados reportados na literatura, como exemplo Culita *et al.* [63], prepararam  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-CTAB}$  por um método assistido por surfactante com área igual a  $93,7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  e Zhang *et al.* [99], obtiveram  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pelo método de co-precipitação química com área superficial igual a  $101\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ .

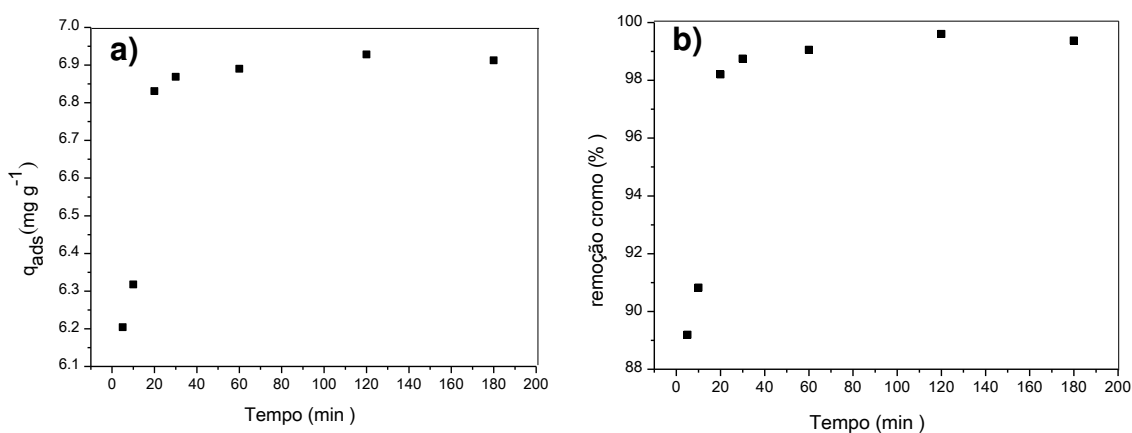
Logo após ter obtido o híbrido FeSF, sua atividade como adsorvente foi avaliada somente pelo estudo cinético, visto que o FeAMB apresentou melhor

potencial adsorptivo no pH natural do efluente. Em virtude disso, a eficiência do híbrido FeSF foi avaliado nesse pH, para fins comparativos.

A Figura 19 ilustra a eficiência da remoção de cromo dada pela capacidade ( $q_{ads}$ ) e porcentagem (%) de adsorção em função do tempo. Observa-se que o tempo de equilíbrio foi alcançado em apenas 20 minutos, com capacidade adsorptiva igual a  $6,83 \text{ mg L}^{-1}$  que corresponde a 98,2 % de remoção do cromo.

Comprovando a viabilidade tecnológica e ambiental da utilização de resíduos industriais na elaboração de materiais de grande interesse tecnológico.

**Figura 19:** Eficiência da remoção de cromo em relação ao tempo pelo híbrido FeSF, expressa por: a) capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ) e b) porcentagem (%) de adsorção. Condições:  $C_i = 69,6 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 4,2;  $T = 25^\circ\text{C}$ .



## 5 CONCLUSÕES

A proposta de síntese empregando uma rota sol-gel modificada revelou-se eficaz na formação do material híbrido com propriedades magnéticas, com reagentes de grau analítico e com resíduos como fonte de ferro. O emprego das técnicas de DRX e infravermelho permitiram a confirmação da formação dos híbridos.

Os adsorventes híbridos magnéticos exibiram excelentes eficiências de remoção de íons de cromo com 93,5, 99,9, 97,6 e 89,1 % para FeAMB, Fe200, Fe400, Fe800, respectivamente com tempos de equilíbrio entre 60 e 120 minutos; para FeSF, a remoção foi 98 % em apenas 20 minutos.

A amostra FeAMB submetida a ciclos de adsorção/dessorção expressou um elevado potencial de reutilização, tendo sua capacidade inicial reduzida de 90 para 82 %, após cinco ciclos de adsorção.

Os resíduos da dessorção, FeAMB\_Sat e CrD, apresentaram excelentes potenciais catalíticos na redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Com taxa e tempo de conversão da redução, respectivamente, iguais a 99,9 % e 55 segundos para FeAMB\_Sat e 99,9 % e 3 segundos para CrD.

Diante do exposto, a proposta de síntese de uma matriz adsorvente magnética, utilizando resíduo como fonte de íons de ferro, que evidencia elevada capacidade de remediar o cromo de um efluente industrial e facilita a separação do adsorvente do meio aquoso, é de suma importância para reduzir a quantidade de resíduos danosos lançados ao ambiente e reinseri-los no ciclo industrial para a produção de um material tecnológico com grande relevância ecológica, destacando a importância da implementação dos conceitos de simbiose industrial para o desenvolvimento sustentável.

## **6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO**

- Avaliar a atividade catalítica dos híbridos FeAMB, Fe200, Fe400, Fe800 e FeSF;
- Realizar ensaios de dessorção e reciclo com o híbrido FeSF;
- Realizar as medidas magnéticas das amostras FeAMB, Fe200, Fe400, Fe800, FeSF, FeAMB\_Sat e CrD.
- Publicar um artigo em periódico especializado Qualis A ou B.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] Wei, J.; Zhang, X.; Liu, Q.; Li, Z.; Liu, L.; Wang, J. Magnetic separation of uranium by  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  hollow spheres. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 241, 228-234.
- [2] Batista, A. P. S.; Romão, L. P. C.; Arguelho, M. L. P. M.; Garcia, C. A. B.; Alves, J. P. H.; Passos, E. A.; Rosa, A. H. Biosorption of Cr(III) using *in natura* and chemically treated tropical peats. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 163, 517–523.
- [3] Magro, C. D.; Deon, M. C.; Thomé, A.; Piccin, J. S.; Colla, L. M. Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. *Quimica Nova*. **2013**, 36, 8, 1139-1145.
- [4] Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. **2011**, 92, 407-418.
- [5] Bhaumik, M.; Setshedi, K.; Maity, A.; Onyango, M. S. Chromium(VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite. *Separation and Purification Technology*. **2013**, 110, 11-19.
- [6] Pacheco, J. W. F. Curtumes. *CETESB-Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental*. São Paulo. **2005**, 76.
- [7] Pan, J.; Jiang, J.; Xu, R. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *Journal of Environmental Sciences*. **2013**, 25, 10, 1957-1965.
- [8] Lindsay, D. R.; Farley, K. J.; Carbonaro, R. F. Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) during chlorination of drinking water. *Journal Environmental Monitoring*. **2012**, 14, 1789-1797.
- [9] Mandina, S.; Chigondo, F.; Shumba, M.; Nyamunda, B. C.; Sebata, Edith. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using chemically modified orange (*citrus cinensis*) peel. *Journal of Applied Chemistry*. **2013**, 6, 66-75.
- [10] Ballav, N.; Choi, H. J.; Mishra, S. B.; Maity, A. Synthesis, characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @glycine doped polypyrrole magnetic nanocomposites and their

potential performance to remove toxic Cr(VI). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2014**, 20, 4085-4093.

[11] Dinda, D.; Saha, S. K. Sulfuric acid doped poly diaminopyridine/graphene composite to remove high concentration of toxic Cr (VI). *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, 291, 93-101.

[12] Kara, A.; Demirbel, E.; Tekin, N.; Osmana, B.; Besirli, Necati. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr (VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, 286, 612-623.

[13] Yuwei, C.; Jianlong, W. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 168, 286-292.

[14] Zhang, L.; Sun, Y.; Jia, W.; Ma, S.; Song, B.; Li, Y.; Jiu, H.; Liu, J. Multiple Shell hollow  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spheres: Synthesis, formation mechanism and properties. *Ceramics International*. **2014**, 40, 8997-9002.

[15] Khan, M. A.; Alam, M. M.; Naushad, Mu.; Alothman, Z. A.; Kumar, M.; Ahamad, T. Sol-gel assisted synthesis of porous nano-crystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  composite and its application in the removal of brilliant blue-R from aqueous phase: An ecofriendly and economical approach. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 279, 416-424.

[16] Gash, A. E.; Tillotson, T. M.; Satcher, J. H.; Hrubesh, L. W.; Simpson, R. L. New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2001**, 285, 22-28.

[17] Paiva, J. A. C.; Graça, M. P. F.; Monteiro, J.; Macedo, M. A.; Valente, M. A. Spectroscopy studies of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanosized powders obtained using coconut water. *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 485, 637-641.

[18] Cunha, G. C.; Romão, L. P. C.; Macedo, Z. S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. *Powder Technology*. **2014**, 254, 344-351.



- [19] Alves, C. R. R. Obtenção de uma liga de ferro-cromo de alto teor de carbono a partir das cinzas da incineração de aparas de couro. Dissertação de mestrado em Engenharia, Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre, **2007**.
- [20] Mior, R.; Dutra, J. N. B.; Carasek, E.; Martendal, E. Desenvolvimento de um método analítico baseado em microextração líquido-líquido para a determinação de cromo (VI) em amostras aquosas com detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. *Quimica Nova*. **2013**, 36, 7, 942-946.
- [21] Bhalerao, S. A.; Sharma, A. S. Chromium: As an Environmental Pollutant. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. **2015**, 4, 4 732-746.
- [22] Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> (acessada em 16 de janeiro de 2016).
- [23] Marcolan, L.; Bourotte, C.; Bertolo, R. Estratificação das concentrações de cromo hevalente nas águas subterrâneas do aquífero Adamantina, município de Urânia, SP, Brasil. *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. **2008**, Natal, RN.
- [24] Cerqueira, S. C. A. Redução/remoção de cromo hexavalente por turfa e humina. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, **2007**.
- [25] Araújo, B. R.; Reis, J. O. M.; Rezende, E. I. P.; Mangrich, A. S.; Wisniewski Jr., A.; Dick, D. P.; Romão, L. P. C. Application of termite nest for adsorption of Cr(VI). *Journal of Environmental Management*. **2013**, 129, 216-223.
- [26] Santos, V. C. G.; Salvado, A. P. A.; Dragunski, D. C.; Peraro, D. N. C.; Tarley, C. R. T.; Caetano, J. Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. *Quimica Nova*. **2012**, 35, 8, 1606-1611.

- [27] Suwalsky, M.; Castro, R.; Villena, F.; Sotomayor, C. P. Cr(III) exerts stronger structural effects than Cr(VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2008**, 102, 842–849.
- [28] Kotas, J.; Stasick, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*. **2000**, 107, 263-283.
- [29] Palmer, C.; Puls, R. Natural attenuation of hexavalent chromium in ground water and soils. EPA/540/S-94/505. U.S. *Environmental Protection Agency Ground Water Issue*. October, **1994**.
- [30] Pan, J.; Jiang, J.; Xu, R. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{FeSO}_4$  combined with peanut straw biochar. *Chemosphere*. **2014**, 101, 71-76.
- [31] Uluoğlu, O. D.; Sari, A.; Tuzen, M.; Soylak, M. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. *Bioresource Technology*. **2008**, 99, 2972-2980.
- [32] ABDI - Associação Brasileira de Desenvolvimento Industrial. Relatório de Acompanhamento Setorial Indústria de Couro. **2011**.
- [33] Pillai, P.; Archana, G. A novel process for biodegradation and effective utilization of chrome shavings, a solid waste generated in tanneries, using chromium resistant *Bacillus subtilis* P13. *Process Biochemistry*. **2012**, 47, 2116-2122.
- [34] Abreu, M. A. Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [35] Corrêa, A. R. O complexo coureiro-calçadista brasileiro. *BNDES Setorial, Rio de Janeiro*. **2001**, 14, 65-92.
- [36] Magalhães, M. J. R. Produção de carvão ativado a partir de resíduos da indústria de curtumes. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, **2010**.
- [37] Dettmer, A. Recuperação do cromo das cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista visando o curtimento de peles. Dissertação de

mestrado em Engenharia, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2008**.

[38] Menda, M. Tratamento químico de couros e peles. *Química Viva*. Conselho Regional de Química-IV Região. **2012**. [http://www.crq4.org.br/couros\\_e\\_peles](http://www.crq4.org.br/couros_e_peles) (acessada em 31 de janeiro de 2016).

[39] Onyancha, D.; Mavura, W.; Ngila, J. C.; Ongoma, P.; Chacha, Joseph. Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, 158, 605-614.

[40] Porras, A. C. Descripción de la nocividade del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías*. Universidad de Medellín, Colombia. **2010**, 9, 17, 41-50.

[41] Piccin, J. S.; Gomes, C. S.; Feris, L. A.; Gutterres, M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. *Chemical Engineering Journal*. **2012**, 183, 30– 38.

[42] El-Sherif, I. Y.; Tolani, S.; Ofosu, K.; Mohameda, O. A.; Wanekaya, A. K. Polymeric nanofibers for the removal of Cr(III) from tannery wastewater. *Journal of Environmental Management*. **2013**, 129, 410-413.

[43] Kilic, E.; Puig, R.; Baquero, G.; Font, J.; Çolak, S.; Gurlera, D. Environmental optimization of chromium recovery from tannery sludge using a life cycle assessment approach. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 192, 393-401.

[44] Podder, M.S.; Majumder, C.B. SD/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite, a biosorbent for As(III) and As(V) removal from wastewater: Optimization and isotherm study. *Journal of Molecular Liquids*. **2015**, 212, 382–404.

[45] Sarmiento, V. H. V. Estrutura e propriedade de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel. Tese de Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

- [46] Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R. Materiais híbridos À base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Quimica Nova*. **2009**, 32, 7, 1926-1933.
- [47] Portier, J.; Choy, J.; Subramanian, M. A. Inorganic–organic-hybrids as precursors to functional materials. *International Journal of Inorganic Materials*. **2001**, 3, 581–592.
- [48] José, N. M.; Prado, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Quimica Nova*. **2005**, 28, 2, 281-288.
- [49] Kickelbick, G. Hybrid Materials: synthesis, characterization and applications. Wiley-VCH, 2007, 498.
- [50] Alsohaimi, I. H.; Wabaidur, S. M.; Kumar, M.; Khan, M. A.; Alothman, Z. A.; Abdalla, M. A. Synthesis, characterization of PMDA/TMSPEDA hybrid nano-composite and its applications as an adsorbent for the removal of bivalent heavy metals íons. *Chemical Engineering Journal* **2015**, 270, 9-21.
- [51] Wang, X.; Niu, D.; Wu, Q.; Bao, S.; Su, T.; Liu, X.; Zhang, S.; Wang, Q. Iron oxide/manganese oxide co-loaded hybrid nanogels as pH-responsive magnetic resonance contrast agents. *Biomaterials*. **2015**, 53, 349-357.
- [52] Denadai, A. M. L.; Sousa, F. B.; Passos, J. J.; Guatimosim, F. C.; Barbosa, K. D.; Burgos, A. E.; Oliveira, F. C.; Silva, J. C.; Neves, B. R. A.; Mohallem, N. D. S.; Sinisterra, R. D. Self-assembled organic–inorganic magnetic hybrid adsorbent ferrite based on cyclodextrin nanoparticles. *Beilstein. The Journal of Organic Chemistry*. **2012**, 8, 1867-1876.
- [53] Ouyang, K.; Zhu, C.; Zhao, Y.; Wang, L.; Xie, S.; Wang, Q. Adsorption mechanism of magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide hybrids. *Applied Surface Science*. **2015**, 355, 562-569.
- [54] Camilo, R. L. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrietoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. Tese de doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

- [55] Kayan, A.; Arican, M. O.; Boz, Y.; Ay, U.; Bozbas, S. K. Novel tyrosine-containing inorganic–organic hybrid adsorbent in removal of heavy metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2. **2014**, 935-942.
- [56] Hu, Jing.; Lo, I. M. C.; Chen, G. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology*. **2007**, 56, 249-256.
- [57] Dey, A.; Singh, R.; Purkait, M. K. Cobalt ferrite nanoparticles aggregated schwertmannite: Anovel adsorbent for the efficient removal of arsenic. *Journal of Water Process Engineering*. **2014**, 3, 1-9.
- [58] Kumari, M.; Pittman Jr., C. U.; Mohan, D. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2015**, 442, 120-132.
- [59] Zhao, X.; Wang, W.; Zhang, Y.; Wu, S.; Li, F.; Liu, J. P. Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 250, 164-174.
- [60] Sanpo, N.; Berndt, C. C.; Wen, C.; Wang, J. Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*. **2013**, 9, 5830-5837.
- [61] Sajjia, M.; Oubaha, M.; Prescott, T.; Olabi, A.G. Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol–gel technique and its structural characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. 506, **2010**, 400-406.
- [62] Yamaura, M.; Camilo, R. L.; Sampaio, L.C.; Macêdo, M. A.; Nakamura, M.; Toma, H. E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2004**, 279, 210-217.
- [63] Culita, D. C.; Simonescu, C. M.; Dragne, M.; Stanica, N.; Munteanu, C.; Preda, S.; Oprea, O. Effect of surfactant concentration on textural, morphological and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and evaluation of their adsorptive capacity for Pb(II) ions. *Ceramics International*. **2015**, 41, 13553-13560

- [64] Rahman, M. T.; Vargas, M.; Ramana, C. V. Structural characteristics, electrical conduction and dielectric properties of gadolinium substituted cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*. **2014**, 617, 547-562.
- [65] Li, H.; Xiao, D.; He, H.; Lin, R.; Zuo, P. Adsorption behavior and adsorption mechanism of Cu(II) ions on amino-functionalized magnetic nanoparticles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. **2013**, 23, 2657-2665.
- [66] Tan, L.; Liu, Q.; Jing, X.; Liu, J.; Song, D.; Hu, S.; Liu, L.; Wang, J. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes composites. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 273, 307-315.
- [67] Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C.; Kim, W. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Review Science and Technology of Advanced Materials*. **2015**, 16, 1-43.
- [68] Ahalya, K.; Suriyanarayanan, N.; Ranjithkumar, V. Effect of cobalt substitution on structural and magnetic properties and chromium adsorption of manganese ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2014**, 372, 208–213.
- [69] Owens, G. J.; Singh, R. K.; Foroutan, F.; Alqaysi, M.; Han, C.; Mahapatra, C.; Kim, H.; Knowles, J. C. Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*. **2016**, 77, 1- 79.
- [70] Zelazowska, E.; Rysiakiewicz-Pasek, E.; Borczuch-Laczka, M.; Cholewa-Kowalska, K. Sol-gel derived hybrid materials doped with rare earth metal ions. *Optical Materials*. **2011**, 33, 1931-1937.
- [71] Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Rocha, L. A.; De Faria, E. H.; Silva, M. L. A.; Luz, P. P.; Bandeira, L. C.; Cestari, A.; Fernandes, C. N. Biomaterials and sol-gel process: a methodology for the preparation of functional materials. **2011**, INTECH Open Access Publisher.

- [72] Laokul, P.; Amornkitbamrung, V.; Seraphin, S.; Maensir, S. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Current Applied Physics*. **2011**, 11, 101-108.
- [73] Romão, L. P. C. Utilização da ultrafiltração em fluxo tangencial como nova metodologia para determinação da capacidade de complexação e constantes de equilíbrio de íons  $\text{Cu(II)}$  complexados por matéria orgânica natural. Tese de doutorado em Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- [74] Tan, K. H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies. **2014**, CRC Press.
- [75] Costa, G. D. C.; Peixoto, J. A.; Romão, L. P.; Souza, D. R.; Macedo, Z. S. Recycling of chromium wastes from the tanning industry to produce ceramic nanopigments. *Green Chemistry*. **2016**, 1-41.
- [76] Chen, Z.; Dun, Y.; Li, Z.; Sun, D.; Zhu, C. Synthesis of Black pigments containing chromium from leather sludge. *Ceramics International*. **2015**, 41, 9455-9460.
- [77] Zhang, N.; Ma, B.; Li, J.; Zhang, Z. Factors affecting formation of chemical by-products during ballast water treatment based on an advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 231, 427-433.
- [78] Mota, R. C.; Abreu, M. C. S. Simbiose industrial no complexo industrial e portuário do Pecém: explorando elementos determinantes e barreiras. *XVI Congresso Latino-Iberoamericano de Gestão da Tecnologia*. **2015**, Porto Alegre-RS.
- [79] Erkman, S. Industrial ecology: a new perspective on the future of the industrial system. *Swiss Medical Weekly*, **2001**, 131, 531-538.
- [80] ICME. International Council on Metals and the Environment. Eco-efficiency and Materials: Foundation Paper. *In By Five Winds International*, **2001**.
- [81] Teixeira, M. G.; César, S. F. Ecologia industrial e eco-design: requisitos para a determinação de materiais ecologicamente corretos. *Revista Design em Foco* [online] **2005**, II, janeiro-junho.

<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=66120105> (acessada em 01 de fevereiro de 2016).

[82] Veiga, L. B. E.; Veiga, M. M. A simbiose industrial na redução dos resíduos sólidos. *23<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. **2005**, Campo Grande, MS.

[83] Leigh, M.; Li, X. Industrial ecology, industrial symbiosis and supply chain environmental sustainability: a case study of a large UK distributor. *Journal of Cleaner Production*. **2015**, 106, 632-643.

[84] Bae, S.; Gim, S.; Kim, H.; Hanna, K. Effect of  $\text{NaBH}_4$  on properties of nanoscale zero-valent iron and its catalytic activity for reduction of p-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2016**, 182, 541–549.

[85] Goyal, A.; Bansal, S.; Singhal, S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) nanoferrites. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2014**, 39, 4895-4908.

[86] Singh, C.; Goyal, A.; Singhal, S. Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation of toxic dyes. *Nanoscale*. **2014**, 6, 7959-7970.

[87] Hasan, Z.; Cho, D-W.; Chon, C-M.; Yoon, K.; Song, H. Reduction of p-nitrophenol by magnetic Co-carbon composites derived from metal organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*. **2016**, S1385-8947, 30468-5.

[88] Ibrahim, I.; Ali, I. O.; Salama, T. M.; Bahgat, A. A.; Mohamed, M. M. Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2016**, 181, 389–402.

[89] Nasrollahzadeh, M.; Atarod, M.; Jalehc, B.; Gandomirouzbahani, M. In situ Green synthesis of Ag nanoparticles on graphene oxide/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, congo red and methylene blue. *Ceramics International*. **2016**, 42, 8587–8596.



- [90] Pereira, P. H. F.; Peixoto, A. L. C.; Silva, M. L. C. P. Estudo da adsorção do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio em diferentes matrizes inorgânicas preparadas via nióbio metálico. *Cerâmica*. **2009**, 55, 365-370.
- [91] Nam, s.; French, A. D.; Condon, B. D.; Concha, M. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I and cellulose II. *Carbohydrate Polymers*. **2016**, 135, 1–9.
- [92] Pertusatti, J. Aspectos físico-químicos da protonação e desprotonação da superfície do ácido húmico. Dissertação de mestrado em Química. Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2007.
- [93] Reddy, D. H. K.; Yun, Y.-S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?. *Coordination Chemistry Reviews*. **2016**.
- [94] Amir, S.; Jouraiphy, A.; Meddich, A.; El Gharous, M.; Winterton, P.; Hafidi, M. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 177, 524-529.
- [95] Landgraf, M. D.; Silva, S. C.; Rezende, M. O. O. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. *Analytica Chimica Acta*. **1998**, 368, 155-164.
- [96] Zhang, Y.; Du, J.; Zhang, F.; Yu, Y.; Zhang, J. Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments: The Qinglan area of Hainan Island, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **2011**, 93, 220-227.
- [97] Calace, N.; Cardellicchio, N.; Petronio, B.M.; Pietrantonio, M.; Pietroletti, M. Sedimentary humic substances in the northern Adriatic sea (Mediterranean sea). *Marine Environmental Research*. **2006**, 61, 40-58.
- [98] Ioselís, P.; Rubinsztain, Y.; Ikan, R.; Aizenstat, Z.; Frenkel, M. Thermal characterization of natural and synthetic humic substances. *Organic Geochemistry*. **1985**, 8, 1, 95-101.

- [99] Zhang, S.; Niu, H.; Cai, Y.; Zhao, X.; Shi, Y. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials:  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *Chemical Engineering Journal*. **2010**, 158, 599–607.
- [100] Faraji, M.; Yamini, Y.; Rezaee, M. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications. *Journal of the Iranian Chemical Society*. **2010**, 7, 1-37.
- [101] Oliveira, R. F. Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações. Dissertação de mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.
- [102] Gupta, V.K.; Agarwal, S.; Saleh, T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water research*. **2011**, 45, 2207-2212.
- [103] Parsons, J. G.; Hernandez, J.; Gonzalez, C. M.; Gardea-Torresdey, J.L. Sorption of Cr(III) and Cr(VI) to high and low pressure synthetic nano-magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) particles. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 254, 171-180.
- [104] Beyki, M. H.; Alijani, H.; Fazli, Y. Poly o-phenylenediamine– $\text{MgAl@CaFe}_2\text{O}_4$  nanohybrid for effective removing of lead(II), chromium(III) and anionic azo dye. *Process Safety and Environment Protection*. **2016**.
- [105] Li, X.; Wang, C.; Zeng, Y.; Li, P.; Xie, T.; Zhang, T. Bacteria-assisted preparation of nano  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  red pigment powders from waste ferrous sulfate. *Journal of Hazardous Materials*. **2016**, 317, 563–569.
- [106] Papassiopi, N.; Vaxevanidou, K.; Christou, C.; Karagianni, E.; Antipas, G.S.E. Synthesis, characterization and stability of Cr(III) and Fe(III) hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*. **2014**, 264, 490– 497.
- [107] Kurtan, U.; Amir, Md.; Yıldız, A.; Baykal, A. Synthesis of magnetically recyclable  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Ag}$  nanocatalyst: Its high catalytic performances for azo dyes and nitro compounds reduction. *Applied Surface Science*. **2016**, 376, 16–25.
- [108] Rostami-Vartooni, A.; Nasrollahzadeh, M.; Alizadeh, M. Green synthesis of perlite supported silver nanoparticles using *Hamamelis virginiana* leaf extract

and investigation of its catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol and Congo red. *Journal of Alloys and Compounds*. **2016**, 680, 309-314.